

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Jérémy WILLOT

le jeudi 23 novembre 2017

Titre :

Elaboration de ligands hétéropolydentes à motifs NHC-phosphine en sphère de coordination du manganèse et évaluation de leurs propriétés de coordination

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Chimie organométallique de coordination - CO 043

Unité de recherche :

Laboratoire de Chimie de Coordination

Directeur/trice(s) de Thèse :

Dr Noël LUGAN et Dr Dmitry VALYAEV

Jury :

Rapporteur : Dr. Audrey Auffrant, Chargée de recherche, école Polytechnique, Palaiseau

Rapporteur : Dr. Sébastien Richeter, Maître de Conférences, ICGM, Montpellier

Examineur : Pr. Marie-Joëlle Menu, Professeur, Université de Toulouse

Directeur de thèse : Dr. Noël Lugan, Directeur de recherche, LCC, Toulouse

Invité : Dr. Dmitry Valyaev, Chargé de recherche, LCC, Toulouse

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été effectué au Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS à Toulouse, dirigé par Monsieur Azzedine Bousseksou, Directeur de recherche au CNRS. Je le remercie pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier tout particulièrement les Dr. Noël Lugan et Dmitry Valyaev, mes directeurs de thèse, pour tout ce qu'ils m'ont appris au cours de ces trois années. Leur aide m'a été très utile et m'a beaucoup apporté et sans eux ce travail n'aurait pas été possible.

Je remercie tous les membres de mon jury pour avoir accepté de juger ce travail : Pr. Marie-Joëlle Menu, Dr. Audrey Auffrant, Dr. Sébastien Richeter.

Je remercie également les autres membres de l'équipe A avec qui j'ai passé ces trois ans et qui ont facilité mon intégration dans l'équipe grâce à la bonne ambiance présente constamment : Dr. Stéphanie Bastin, Cécile Barthes, Dr. Vincent César, Pr. Jean-Baptiste Sortais, Dr. Yves Canac, votre aide et vos conseils m'ont beaucoup aidé et m'ont permis d'aller au bout de ce travail ! Les anciens doctorants : Ludovik, Yin, Mirko, les nouveaux : Idir, Alina, Lenka, Kasia, Rachid et Antoine ainsi que tous les stagiaires passés dans l'équipe, je suis très heureux de vous avoir rencontré et j'espère vous retrouver pour partager d'autres bons moments.

Un grand merci à l'équipe G ainsi que l'équipe du jeudi soir, Damien, Aurélien H, Guillaume, Lucas, Ségolène, Maxime et les autres que je m'excuse d'avoir oublié pour tous les moments sympas passés autour d'une bière.

Au cours de cette thèse, j'ai eu la chance de réaliser des collaboratoin et je souhaite remercier le Pr. Davit Zargarian et Loïc Mangin de l'université de Montréal pour leurs travaux sur les complexes de nickel et aux Dr. Oleg Filippov de Moscou et Dr. Israël Fernandez de Madrid pour les calculs théoriques réalisés.

Merci également à Francis Lacassin et David Paryl pour le service RMN que j'ai énormément pu utiliser au cours de cette thèse.

Enfin, un énorme merci à ma famille qui m'ont soutenu dans les moments difficiles et sans qui je ne serais pas là actuellement.

Abréviations utilisées

Ad : Adamantyle
COD : 1,5-Cyclooctadiène
Cp : Cyclopentadiényle
Cy : Cyclohexyle
DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
DBU : 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-2-ène
1,2-DCE : 1,2-dichloroéthane
DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité
DiPP : 2,6-diisopropylphényle
DME : diméthyléther
e.d. : excès diastéréisomérique
e.e. : excès énantiomérique
Et : éthyle
EtOAc : acétate d'éthyle
iPr : *iso*-propyle
KHMDS : bis(triméthylsilyl)amidure de potassium
Me : méthyle
Mes : mésityle
Ms : mésyle
NBD : norbornadiène
***n*BuLi** : *n*butyllithium
NHC : carbène N-hétérocyclique
Nu : nucléophile
OM : orbitale moléculaire
Ph : phényle
Phos : 2,5-diphénylphospholane
ppm : partie par million
RMN : résonance magnétique nucléaire
t.a. : température ambiante
***t*Bu** : *tertio*-butyle
Tf : triflate
THF : tétrahydrofurane
TMEDA : tétraméthylènediamine
Ts : tosylate
TS : état de transition
δ : déplacement chimique

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Introduction bibliographique sur les ligands chélatants à motifs phosphines et carbènes N-hétérocycliques (NHC).....	3
Chapitre 2 : Synthèse, caractérisation et étude de la réactivité de complexes méthylènegosphonium de manganèse(I) vis-à-vis des nucléophiles.....	53
Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de pré-ligands polydentes incorporant le motif [P]-C-[NHC].....	103
Chapitre 4 : Etude de la chimie de coordination d'une sélection de ligands polydentes associant phosphine et carbène N-hétérocyclique.....	137
Chapitre 5 : Réactivité de complexes de Pd(II) et Mn(I) à ligand phosphine-NHC au regard de l'activation de liaisons C-H et H-H.....	197
Conclusion générale.....	223
Partie expérimentale.....	225

Introduction générale

Dans le monde actuel, les seuls procédés chimiques qui ont une chance de connaître un développement futur sont ceux qui respectent au mieux l'environnement, qui minimisent les dépenses énergétiques et qui sont accessibles à des coûts de production compétitifs. Pour cela, la catalyse (homogène ou hétérogène) présente des avantages indéniables sur les processus stœchiométriques puisqu'elle permet une consommation énergétique réduite, une réduction du nombre d'étapes de synthèse et une simplification du traitement des réactions en diminuant la quantité de sous-produits formés. L'importance de ce domaine peut être en particulier illustrée par l'attribution de quatre prix Nobel de chimie ces 16 dernières années. Ces prix ont été décernés en 2001 à W. S. Knowles, K. B. Sharpless et R. Noyori pour leur apport sur l'hydrogénation et l'oxydation catalytiques asymétriques, ¹⁻³ en 2005 à Y. Chauvin, R. Grubbs et R. R. Schrock pour leurs travaux sur la métathèse des oléfines, ⁴⁻⁶ puis en 2007 à G. Ertl pour l'étude des processus chimiques sur les surfaces solides, ⁷ et enfin en 2010 à R. Heck, E.-I. Negishi et A. Suzuki pour leurs travaux sur les couplages croisés au palladium. ^{8,9}

La conception de nouveaux ligands occupe une place importante dans le développement de la catalyse par les métaux de transition. Les ligands sont un des leviers qui permettent d'ajuster et d'influencer la réactivité du centre métallique dans l'espèce catalytique par le contrôle précis des propriétés stériques et électroniques. Il est donc possible d'accéder à des voies d'activation des molécules chimiques plus basses en énergie qui rend possible des transformations auparavant inaccessibles.

Les phosphines et les carbènes N-hétérocycliques (NHCs) se sont révélés être des ligands particulièrement efficaces en catalyse homogène y compris pour des transformations énantiosélectives. Alors que chacune de ces deux familles de ligands ont une aptitude avérée à stabiliser les intermédiaires catalytiques insaturés par une combinaison de σ -donation électronique et protection stérique modulables, il est clair que l'association de ces deux fragments dans les ligands bi- ou polydents peut avoir des conséquences bénéfiques pour des propriétés catalytiques de complexes de métaux de transition dérivés.

Dans un premier temps, nous présenterons dans ce manuscrit un bref historique et les propriétés très générales des phosphines et des NHCs. Ensuite, nous détaillerons la synthèse et la chimie de coordination de ligands associant les fragments phosphine et NHCs, ainsi que quelques exemples d'applications des complexes dérivées en catalyse homogène.

Le deuxième chapitre sera consacré à la chimie des complexes méthylènegosphonium de manganèse $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-R}_2\text{P}^+=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{X}$. Après une situation du contexte de recherche, la synthèse, caractérisation spectroscopique et structurale de ces dérivés sera présentée. Enfin, la rationalisation de leur réactivité vis-à-vis des nucléophiles

qui s'avère être opposée à celle des sels de méthylènegosphonium libres $R_2P^+=C(R')R''$, sera proposée sur la base d'une étude théorique.

Le troisième chapitre décrira la préparation d'une bibliothèque de pré-ligands présentant le motif $[P]-C-[NHC-H]^+$ en utilisant des complexes méthylènegosphonium de manganèse comme synthon organophosphoré et des imidazoles diversement N-substitués. Selon la nature de l'imidazole N-substitué, il sera montré que cette approche permet d'obtenir de manière directe et efficace des précurseurs de ligand bidentes associant phosphine et NHC, de ligands tridentes à cœur NHC et portant des bras diverse nature (phosphine et 2-pyridinyl, $-CH_2SMe$, $-CH_2ImCH_3$, ou $-(CH_2)_3P^+Ph_3, \dots$), ou même des architectures tétradentes de type bis-NHC-bis-phosphine.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude de la chimie de coordination de quelques uns de ces nouveaux ligands avec des métaux de transition de la première (manganèse, nickel, cuivre) et de la seconde (rhodium, palladium) ligne du tableau périodique.

Le cinquième chapitre plus prospectif sera centré sur une nouvelle famille de complexes obtenus par déprotonation sélective du lien benzyldène dans des complexes incorporant des ligands bidentes $[R_2P]-C(H)Ph-[NHC]$. Il sera montré que des complexes de palladium(II) et de manganèse(I) possédant ce type de ligands peuvent activer facilement la liaison C-H de l'acétonitrile ou la liaison H-H du dihydrogène, respectivement, illustrant un nouveau mode de coopération métal-ligand. Ce dernier processus sera exploité comme étape clé en hydrogénation des cétones catalysée par un complexe de manganèse(I).

Bibliographie

- (1) Knowles, W. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (12), 1998–2007.
- (2) Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (12), 2024–2032.
- (3) Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (12), 2008–2023.
- (4) Chauvin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (23), 3740–3747.
- (5) Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (23), 3760–3765.
- (6) Schrock, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (23), 3748–3759.
- (7) Ertl, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (19), 3524–3535.
- (8) Negishi, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (30), 6738–6764.
- (9) Suzuki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (30), 6722–6737.

Chapitre 1

I. Brève présentation des ligands de type phosphine.....	5
II. Brève présentation des carbènes N-hétérocycliques (NHC).....	8
III. Comparaison de propriétés stériques et électroniques des phosphines et des NHCs.....	11
1) Propriétés stériques des ligands phosphines et NHCs	11
2) Propriétés électroniques des ligands phosphines et NHCs	12
IV. Ligands polydentes associant phosphines et NHCs	14
1) Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse des NHCs N-phosphorylés	15
2) Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse des ligands de type [NHC]-C ₂ -[P]	21
3) Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse des ligands de type [NHC]-C ₃ -[P].....	29
4) Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse des ligands de type [NHC]-C ₄ -[P]	35
5) Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse des ligands de type [NHC]-C-[P].....	36
V. Conclusion.....	44
VI. Bibliographie.....	46

Chapitre 1 : Introduction bibliographique sur les ligands chélatants à motifs phosphines et carbènes N-hétérocycliques (NHC)

Les phosphines et les carbènes N-hétérocycliques (NHCs) sont actuellement les types de ligands les plus utilisés en chimie de coordination et en catalyse. Un bref historique de ces familles de composés sera fait au début de ce chapitre afin de voir l'évolution de l'utilisation de ces ligands dans la synthèse de complexes de métaux de transition et dans les systèmes catalytiques. Une étude brève des propriétés stériques et électroniques permettra de comprendre l'intérêt porté à ces ligands en catalyse homogène.

Un certain intérêt est porté pour les composés alliant les fragments phosphine et NHC mais l'étude de ce genre de composés sera limitée à ceux du type **[NHC]-C_n-[P]** (Figure 1.1). Cette étude bibliographique portera sur les différentes méthodes de synthèse de ces variétés de ligands, ainsi que sur leur chimie de coordination et sur leurs applications dans le domaine de la catalyse homogène.

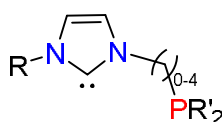


Figure 1.1. Ligands à motifs phosphine et NHC

I. Brève présentation des ligands de type phosphine

Les phosphines font partie des ligands les plus utilisés en chimie de coordination eu égard à leurs applications dans le domaine de la catalyse homogène.¹⁻⁶ Développé dans les années 1960, le catalyseur dit "de Wilkinson", Rh(PPh₃)₃Cl (**I**, Figure 1.2), associant un métal noble, le rhodium, à l'emblématique triphénylphosphine, fait partie des premiers catalyseurs homogènes efficaces en hydrogénation des alcènes.⁷ Les complexes de phosphines sont aujourd'hui utilisés dans l'industrie de grand tonnage, par exemple en hydroformylation d' α -oléfines catalysée par le complexe de rhodium **II** présentant une phosphine hydrosoluble,⁸ ou bien en oligomérisation de l'éthylène catalysées par le complexe de nickel **III** présentant une phosphine chélatante (procédé SHOP).⁹ Ce dernier procédé a été commercialisé à partir de 1977 aux Etats-Unis et en 2002, il avait une capacité annuelle de production d'oléfines de 1,2 millions de tonnes. Les complexes de phosphines sont également utilisés en chimie fine, industrie pharmaceutique, agroalimentaire et parfumerie en particulier. Le complexe de palladium **IV** présentant une phosphine de type "Buchwald" ¹⁰⁻¹³ joue dans ce domaine un rôle clé en regard de son efficacité pour les couplages croisés de Suzuki-Miyaura entre des

halogénures d'aryle et des acides boroniques ou pour l'amination d'un halogénure d'aryle dite de Buchwald-Hartwig.¹⁴

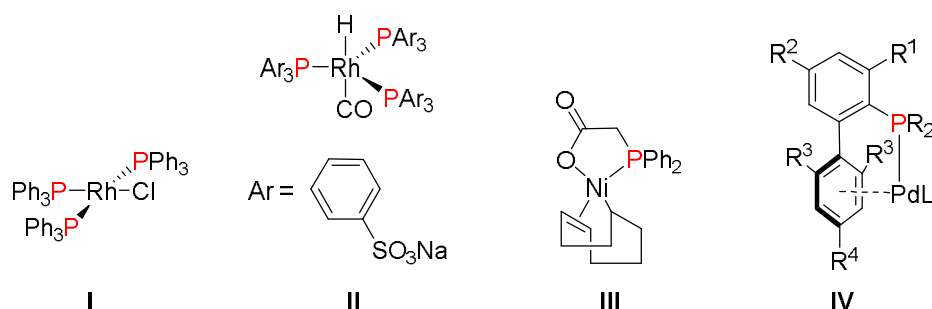


Figure 1.2. Quelques catalyseurs emblématiques incorporant un ou plusieurs ligands ancillaires de type phosphine

Les phosphines sont des composés trivalents de phosphore qui présentent une géométrie pyramidale à base trigonale et un doublet non-liant (Figure 1.3). A la différence des amines classiques, ces composés sont stéréochimiquement stables à température ambiante du fait d'une barrière d'inversion relativement haute en énergie ($\approx 30 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans le cas des phosphines tertiaires).¹⁵ L'atome de phosphore peut donc constituer un centre stéréogène et des phosphines tertiaires optiquement actives ont été de fait utilisées en catalyse asymétrique.

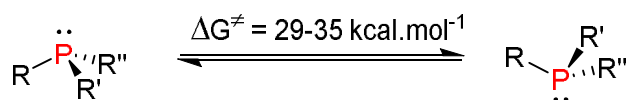


Figure 1.3. Inversion de configuration des phosphines tertiaires

C'est le groupe de Knowles qui a introduit en 1968 le premier exemple de phosphine tertiaire optiquement active, à savoir la (–)-méthyl(*iso*-propyl)phénylphosphine (**V**, Figure 1.4), pour l'utiliser dans un complexe de rhodium en hydrogénation énantiosélective de l'acide α -phénylacrylique.¹⁶ Alors que l'acide 2-phénylpropanoïque correspondant avait été obtenu avec un excès énantiomérique (e.e.) modeste de 15%, ce travail a donné naissance au domaine extrêmement important de la catalyse énantiosélective. Plus tard, le même groupe a développé de nouvelles phosphines dont la (S)-CAMP (Figure 1.4) qui ont permis d'hydrogéner des acides α -acylaminoacryliques en acides aminés avec de bons e.e. (88%).¹⁷

En 1996, un complexe de cuivre avec un ligand phosphoramidite optiquement actif dérivé du BINOL (**VI**) s'est montré efficace pour l'addition conjuguée asymétrique des organozinciques sur les énonés.¹⁸ A partir de cette découverte, ce type de ligand a été utilisé pour de nombreux types de procédés catalytiques, comme par exemple l'hydrogénation asymétrique d'imines ou d'hétérocycles par des complexes de rhodium(I) ou d'iridium(I).¹⁹

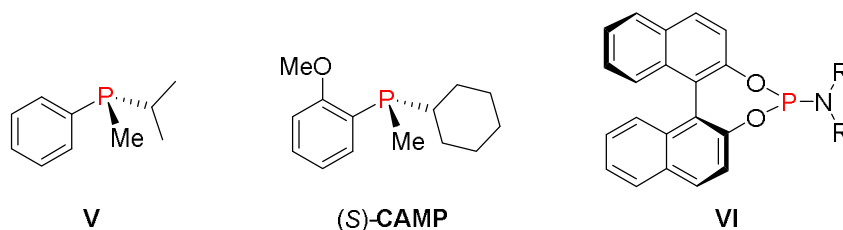


Figure 1.4. Exemples emblématiques de phosphines monodentes chirales

A partir des années 1970, dans la continuité des travaux des groupes de Kagan et Knowles et jusqu'à récemment, l'effort de développement de nouvelles phosphines optiquement actives pour la catalyse asymétrique s'est concentré sur de nouveaux ligands bidentes. Le groupe de Kagan a ainsi été à l'origine d'une avancée importante dans le domaine avec la synthèse de la première phosphine bidente optiquement active, la DIOP, en utilisant l'acide tartrique comme vecteur chiral. Associé au rhodium, ce ligand a été utilisé en hydrogénation de l'acide α -acétamidocinnamique en (*R*)-N-acétylphénylaniline avec un rendement de 95% et un e.e. de 72% (Schéma 1.1).²⁰

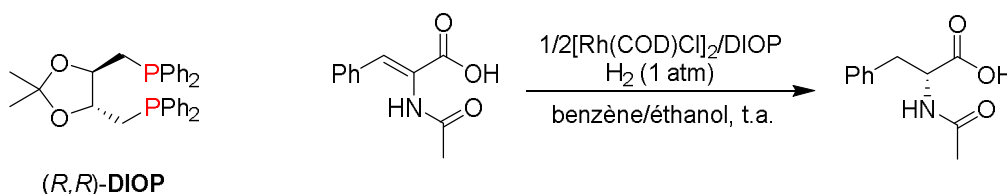


Schéma 1.1. Hydrogénation asymétrique de l'acide α -acétamidocinnamique²⁰

Dans les mêmes années, le groupe de Knowles a développé une phosphine bidente dérivée de la CAMP, la DIPAMP (Figure 1.5), très efficace en hydrogénation asymétrique au rhodium.²¹ Ce ligand a été utilisé par la société Monsanto dans la synthèse de la *L*-DOPA qui est un médicament employé dans le traitement de la maladie de Parkinson. Au passage, cette réaction représente le premier exemple d'application industrielle de la catalyse organométallique asymétrique.

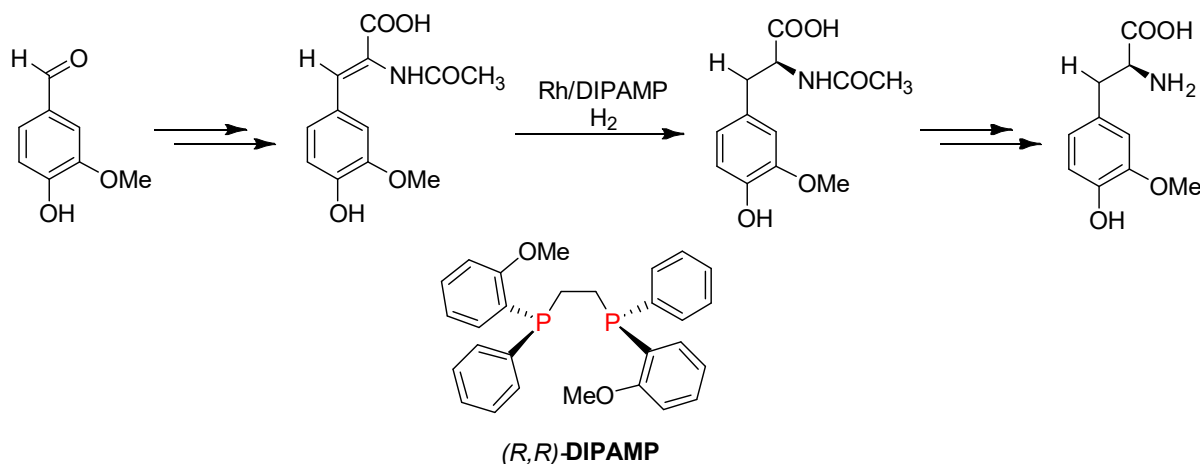


Figure 1.5. Synthèse de la *L*-DOPA par hydrogénation catalytique asymétrique²¹

Par la suite, de nombreuses diphosphines optiquement actives portant différents éléments de chiralité ont été synthétisées. Parmi les familles de ligands très efficaces, on peut citer la BINAP, portant une chiralité axiale, la DuPhos, dont la chiralité se situe sur le squelette des fragments 2,5-diphénylphospholane, la JosiPhos, qui possède une chiralité planaire du motif ferrocène et centrale à la fois, et enfin la trichickenfootPhos comme un exemple de diphosphine P-chirogénique (Figure 1.6). A titre d'exemple des applications, le ligand BINAP associée au ruthénium(II) est très efficace en hydrogénation énantiosélective de 3-oxo-carboxylates.²² Les complexes de rhodium(I) avec DuPhos, JosiPhos et trichickenfootPhos sont des catalyseurs de choix pour l'hydrogénation asymétrique de α -(acylamino)acrylates,²³ acides acryliques diarylés encombrés^{24–26} et α -acétaminodéhydroaminoacides,²⁷ respectivement.

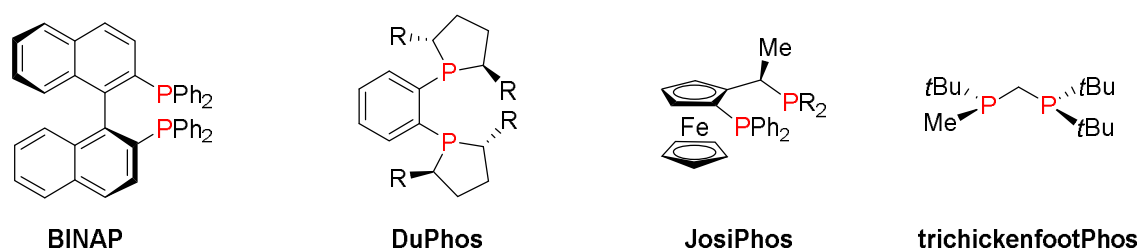


Figure 1.6. Exemples emblématiques de diphosphines optiquement actives portant différents éléments de chiralité

Une autre famille de ligands a connu un essor considérable à partir de la fin des années 1990 au vu de leur potentiel en catalyse organométallique, il s'agit des carbènes N-hétérocycliques (NHCs).

II. Brève présentation des carbènes N-hétérocycliques (NHC)

Par définition, les carbènes N-hétérocycliques sont des composés comportant un carbone divalent à l'état singulet compris dans un hétérocycle comprenant au moins un atome d'azote.^{28–36}

La chimie de coordination des NHCs a débuté dans les années 1960 avec les travaux de Wanzlick³⁷ et Öfele,³⁸ suivis dans les années 1970 par Lappert.^{39–41} Ce dernier a synthétisé un nombre impressionnant de complexes de NHCs par rupture de la liaison C=C dans les oléfines riches en électron judicieusement choisies avec une variété de précurseurs organométalliques (Figure 1.7), longtemps avant qu'un NHC libre ait été réellement isolé et caractérisé.

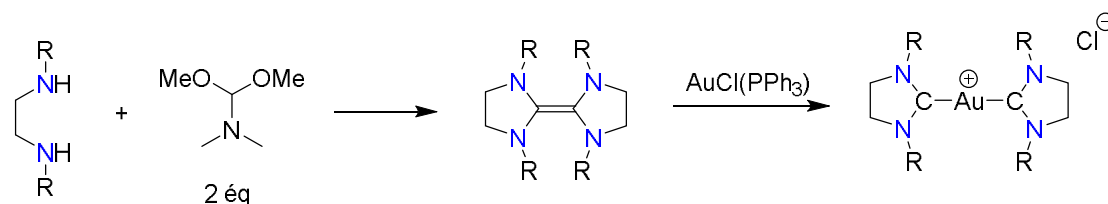


Figure 1.7. Exemple de préparation d'un complexe d'or(I) à ligands NHC selon Lappert⁴²

Ce n'est en effet qu'en 1991 que le premier NHC libre a été isolé et parfaitement caractérisé par le groupe d'Arduengo (Schéma 1.2).⁴³ Il avait été obtenu par déprotonation du sel d'imidazolium correspondant à l'aide d'une base, le *tert*-butylate de potassium, dans le THF. Cette méthode reste aujourd'hui la plus utilisée pour la synthèse de divers ligands NHC et sa limitation réside finalement dans la disponibilité des précurseurs : des sels d'imidazolium.⁴⁴ Depuis, la chimie des carbènes N-hétérocycliques libres et leurs complexes de coordination s'est considérablement développée en regard de leurs applications en organocatalyse,⁴⁵ en conception de matériaux organométalliques à propriétés particulières,⁴⁶ et surtout en catalyse homogène organométallique.⁴⁷⁻⁵⁵

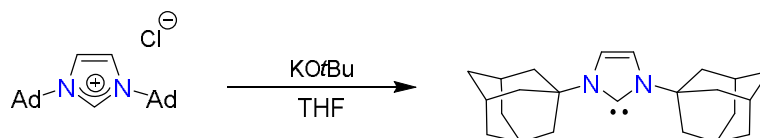


Schéma 1.2. Préparation de premier NHC stable par Arduengo à partir de sel d'imidazolium⁴³

Quelques années plus tard, en 1995 le groupe de Herrmann a décrit pour la première fois l'application de complexes de palladium(II) (VII) à ligands NHC en catalyse organométallique notamment en oléfaction d'arènes (Schéma 1.3).⁵⁶

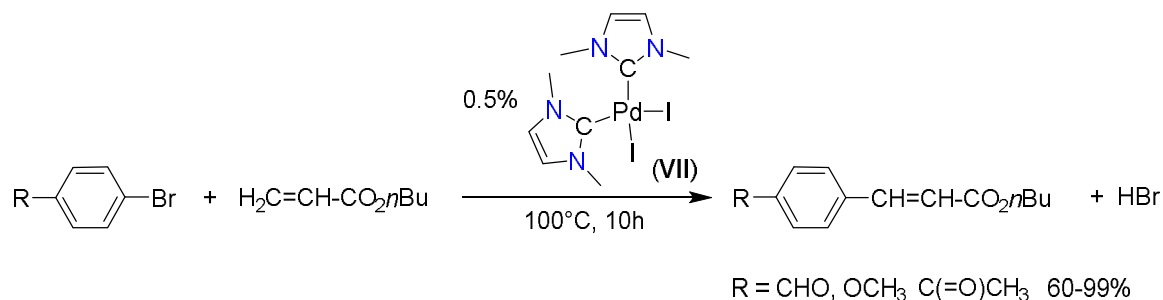


Schéma 1.3. Oléfaction d'arènes catalysée par un complexe de palladium(II) à ligands NHC⁵⁶

Depuis cette découverte, la chimie des NHCs, parfois considérés comme des analogues des phosphines, conduit à la conception de nombreux systèmes catalytiques plus efficaces. A titre d'exemple, le remplacement de la phosphine PCy₃ dans le catalyseur dit "de Grubbs 1^{ère} génération" [(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh] par le carbène saturé 1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène (SIMes) pour donner le catalyseur dit "de Grubbs 2nde génération" (Figure 1.8) a permis un gain considérable en termes de stabilité et d'activité catalytique.⁵⁷ Des complexes alliant palladium(II) et NHCs ont connu des applications remarquables en couplage croisé de type Suzuki-Miyaura. Un très bon système pour cette catalyse a été décrit en 2006 par le groupe d'Organ sur la base de complexes du palladium(II) Pd(NHC)Cl₂(3-chloropyridine) dit "PEPPSI" (pour pyridine-enhanced pre-catalyst preparation, stabilization, and initiation).⁵⁸ Enfin, les complexes d'or(I) à ligand NHC se sont montrés pour leur part efficaces dans de nombreux procédés catalytiques tels que la cycloisomérisation d'énynes, l'hydroamination d'alcènes ou l'hydratation d'alcynes.⁵⁹

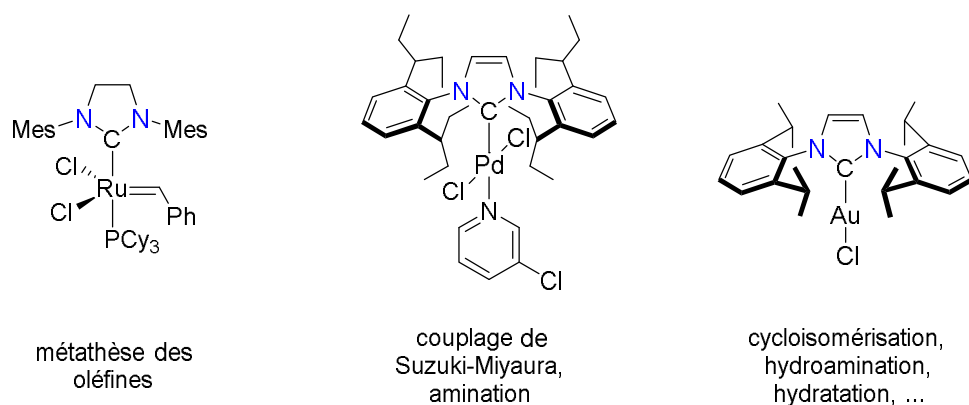


Figure 1.8. Pré-catalyseurs organométalliques emblématiques à ligands NHC

Des complexes de métaux de transition à ligands NHC optiquement actifs ont été décrits et engagés en catalyse asymétrique dès 1996. Le premier exemple a été réalisé par le groupe d'Enders qui a synthétisé un complexe de palladium(II) (Schéma 1.4) pour la catalyse d'une réaction de type Heck en version énantiosélective.⁶⁰

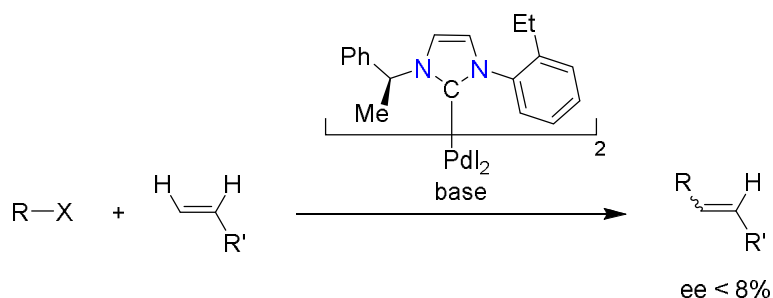


Schéma 1.4. Premier complexe de palladium(II) à ligand NHC optiquement actif utilisé en version énantiosélective de la réaction de Heck⁶⁰

Depuis cette première tentative, la recherche dans ce domaine a subi une large expansion⁶¹ et un certain nombre de systèmes catalytiques ont prouvé leur efficacité en catalyse asymétrique. Parmi les exemples pertinents, on peut citer l'hydrosilylation énantiosélective de cétones à partir de complexes de rhodium(I) portant des ligands **VIII** de type NHC-oxazoline,⁶² l' α -arylation intramoléculaire d'indoles avec des complexes de palladium(II) à ligand **IBiox**,⁶³ ou encore la métathèse énantiosélective cyclisante avec des complexes de ruthénium(II) portant un ligand NHC avec une chiralité sur le squelette arrière **IX**⁶⁴ (Figure 1.9).

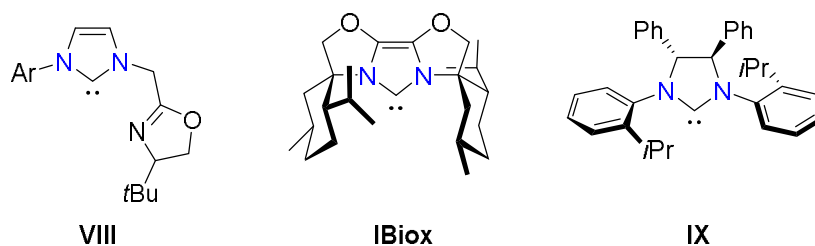


Figure 1.9. Exemples de ligands NHC chiraux efficaces en catalyse énantiosélective

III. Comparaison de propriétés stériques et électroniques des phosphines et des NHCs

1) Propriétés stériques des ligands phosphines et NHCs

Bien que les ligands NHCs soient souvent considérés comme des analogues des ligands phosphines, la géométrie de ces espèces est nettement différente.

Dans un complexe de phosphine, l'environnement de l'atome de phosphore devient tétraédrique distordu avec les substituants sur le phosphore pointant dans une certaine mesure vers l'extérieur de la sphère de coordination du métal. L'encombrement stérique d'une phosphine peut alors être quantifié par la mesure d'un angle de cône dit "de Tolman". Cet angle est mesuré d'après le cône constitué par les substituants d'une phosphine distante de 2.28 Å d'un centre métallique virtuel (Figure 1.10).⁶⁵ Dans le cas des phosphines non symétriques, l'angle de cône est égal à deux-tiers de la somme des demi-angles.^{65,66} La valeur de cet angle peut varier de 118° pour la "petite" triméthylphosphine à 182° pour la tris(*tert*-butyl)phosphine très encombrée.

Au contraire, dans un complexe de NHC, les substituants portés par les azotes sont orientés plutôt vers le métal et forment une sorte de poche (Figure 1.10).⁶⁷ Ces substituants influencent donc fortement l'encombrement du ligand et la pression stérique induite sur la sphère de coordination du métal et d'une manière générale, les NHCs exercent sur le métal une contrainte stérique plus importante que les phosphines.

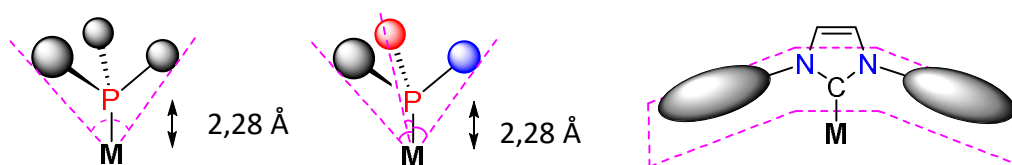


Figure 1.10. Représentation de l'effet stérique des substituants du phosphore pour une phosphine symétrique et non symétrique et des substituants d'un NHC

Afin de quantifier l'encombrement stérique apporté par les NHCs, Nolan et Cavallo ont introduit en 2003 la notion de pourcentage de volume occupé %V_{occ} (%V_{bur} en anglais).⁶⁸ Ce paramètre correspond au volume occupé en pourcentage d'une sphère de rayon 3 Å centrée sur le métal par les atomes du ligand à l'intérieur de cette sphère. Pour pouvoir comparer les valeurs, la liaison métal-ligand est fixée à 2 Å pour tous les ligands (Figure 1.11). Par exemple, la valeur de ce paramètre est de 24.9% (Tableau 1.1, ligne 1)⁶⁹ pour le NHC substitué sur les atomes d'azote par des groupements méthyl, donc *a priori* le moins encombrant de la famille et peut aller jusqu'à 37.9%⁷⁰ pour l'homologue en *iso*-pentyl (Tableau 1.1, ligne 4). Il est à noter que l'encombrement du squelette arrière peut indirectement accentuer la pression stérique du NHC sur la sphère de coordination du métal. Il a ainsi été montré dans l'équipe que le %V_{occ} de 34.3% pour le ligand IPr (Tableau 1.1, ligne 3) pouvait croître jusqu'à 39.9%

lorsque les deux protons du squelette arrière étaient substitués par des groupements NMe₂ (Tableau 1.1, ligne 5), pour donner des conséquences remarquables dans la catalyse d'amination du type Buchwald-Hartwig.^{71,72}

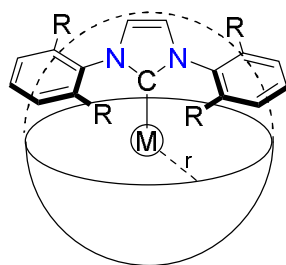


Figure 1.11. Représentation du volume occupé par un ligand NHC

	Ligand NHC	%V _{occ}
1		24.9 ⁶⁹
2		31.6 ⁷⁰
3		34.3 ⁷⁰
4		37.9 ⁷⁰
5		39.9 ⁷¹

Tableau 1.1. Valeur du %V_{occ} pour quelques NHCs représentatifs

2) Propriétés électroniques des ligands phosphines et NHCs

Les propriétés des carbènes libres dictent les caractéristiques de la liaison métal-NHC. Ce sont des ligands riches en électrons et très fortement σ donneurs qui forment avec les métaux de transition des complexes très stables (Figure 1.12). Comme ce sont des carbènes singulets, ils sont considérés comme des ligands de type L dans le formalisme de Green.^{73,74} Longtemps, les NHCs ont été considérés comme des ligands très faiblement π accepteurs, mais il est maintenant établi que la rétrodonation du métal vers le ligand peut aller jusqu'à 30% de l'énergie totale d'interaction orbitalaire du complexe et contribuer de manière importante à la stabilisation du centre métallique.⁷⁵

Les phosphines sont également de bons σ donneurs par la mise en commun du doublet libre avec le centre métallique. Ils présentent également un faible caractère π accepteur, avec une rétrodonation possible des orbitales adéquates du centre métallique dans les orbitales $\sigma^*(\text{P-R})$ des liaisons P-R.⁷⁶⁻⁷⁹ Les propriétés de ces ligands sont facilement modulables par la modification des substituants R portés par l'atome de phosphore. Par exemple, les phosphites sont de bien meilleurs π accepteurs que les arylphosphines et *a fortiori* que les alkylphosphines.⁸⁰

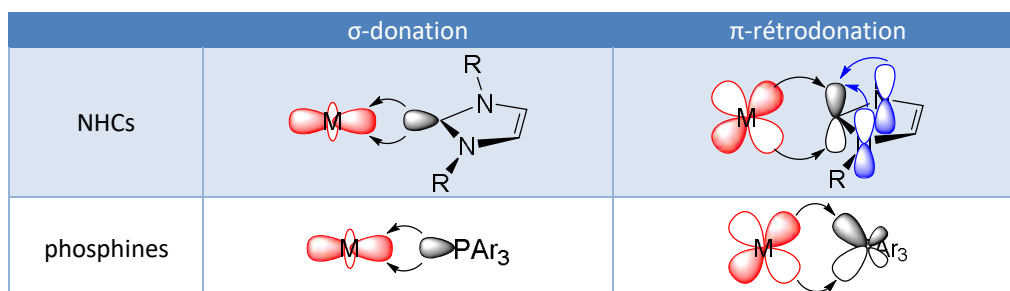


Figure 1.12. Nature des interactions métal-ligand pour les phosphines et les NHCs

En 1970, C. A. Tolman a introduit une technique permettant de quantifier les capacités donatrices des ligands L par mesure de la valeur de bande ν_{CO} de vibration A_1 par la spectroscopie infrarouge dans les complexes $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ correspondants, conduisant au paramètre électronique de Tolman (TEP).⁸¹ Des ligands plus donneurs conduiront à une rétrodonation plus importante sur les carbonyles qui se traduira par une diminution de cette fréquence caractéristique ν_{CO} et inversement. A cause d'une grande toxicité de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, les propriétés de donation des ligands sont aujourd'hui plutôt évaluées selon le même concept dans la série des complexes de type $[\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{L}]$ ou $[\text{IrCl}(\text{CO})_2\text{L}]$. Il existe donc des formules pour pouvoir convertir facilement la moyenne de deux bandes ν_{CO} obtenus pour ces complexes de Rh(I) et Ir(I) en valeurs TEP correspondantes (Figure 1.13).⁸²

$$\text{A partir de } [\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{L}] : \text{TEP}(\text{Ni}) \text{ (en cm}^{-1}\text{)} = 0.8001 \text{ }^m\nu_{\text{CO}} + 420.0$$

$$\text{A partir de } [\text{IrCl}(\text{CO})_2\text{L}] : \text{TEP}(\text{Ni}) \text{ (en cm}^{-1}\text{)} = 0.8475 \text{ }^m\nu_{\text{CO}} + 336.2$$

Figure 1.13. Formules pour calculer la valeur de TEP des ligands NHCs et phosphines à partir des valeurs des fréquences ν_{CO}

Alors que les valeurs de TEP pour les complexes $\text{Rh}(\text{NHC})(\text{CO})_2\text{Cl}$ se trouvent entre 2068 et 2044 cm^{-1} ,⁸³⁻⁸⁹ les complexes analogues de phosphines $\text{Rh}(\text{PR}_3)(\text{CO})_2\text{Cl}$ se situent à plus haute gamme entre 2060 et 2080 cm^{-1} (Figure 1.14).⁹⁰ Ces données montrent que les NHCs sont généralement bien plus donneurs que la plupart des phosphines.

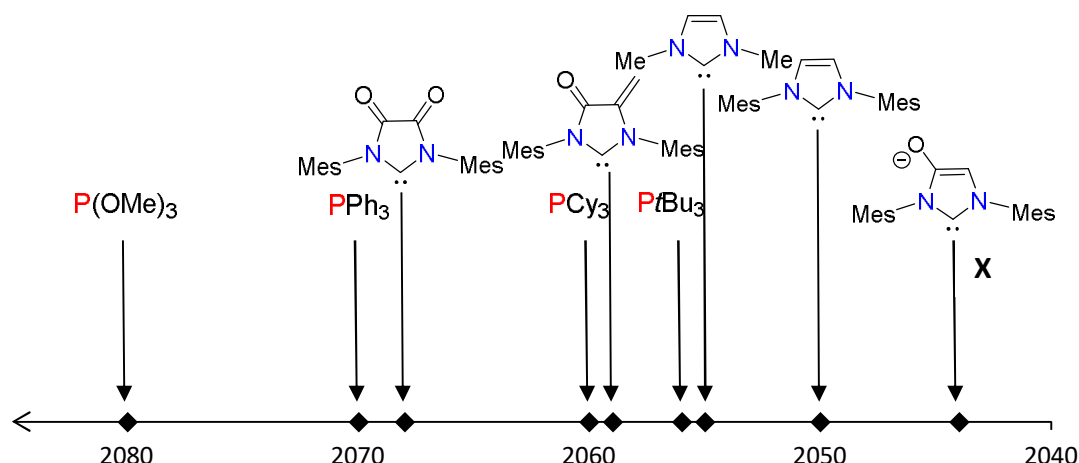


Figure 1.14. Echelle représentative des valeurs TEP pour les NHCs et les phosphines ⁸⁸⁻⁹¹

Contrairement aux phosphines dans lesquelles les différents groupements sont directement liés à l'atome donneur et induisent des variations importantes dans les propriétés électroniques, les substituants des azotes dans les NHCs sont plus éloignés du centre carbénique donneur et leur influence sur les propriétés de donation est assez faible. Par contre, une modification du squelette arrière de l'hétérocycle, stratégie largement exploitée par V. César au sein de notre équipe,^{71,72,88,92} peut avoir une influence beaucoup plus considérable sur les propriétés de donation des NHCs, le carbène anionique **X** synthétisé dans l'équipe étant le plus donneur jamais décrit.

IV. Ligands polydentes associant phosphines et NHCs

Comme vu précédemment, les ligands phosphines et NHCs ont des propriétés électroniques et stériques qui leur sont propres et chacun ont permis des avancées significatives en chimie de coordination et en catalyse homogène. Qu'en est-il des ligands associant phosphines et NHCs ?

Dans la quatrième partie de ce chapitre, nous allons examiner de manière plus exhaustive l'état de l'art dans le domaine de la synthèse de ligands polydentes potentiellement chélatants associant phosphines et NHCs, étant entendu que, comme nous l'avons déjà souligné, le challenge se situera le plus souvent dans la synthèse de leur précurseur, les sels de phosphine-imidazolium correspondants.

Un examen de la littérature fait apparaître qu'une phosphine et un NHC peuvent être associés *via* le squelette arrière pour former des 4-phosphino-NHCs (4-[P]-[NHC]) ou *via* l'atome d'azote, soit directement pour donner des NHCs N-phosphorylés ([NHC]-[P]), soit par l'intermédiaire d'un lien carboné de longueur variable ([NHC]-C_n-[P], n = 1-4), incluant dans

quelques exemples l'association d'une phosphine et d'un NHC "anormal" ($[(\text{NHC})^{ab}\text{-C}_n\text{-[P]}]$, $n = 1-2$) (Figure 1.15).

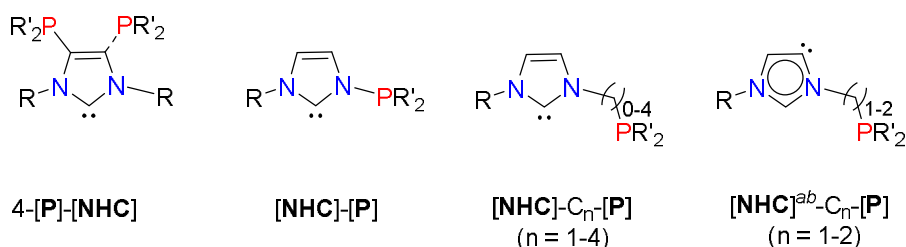


Figure 1.15. Différents types de ligands associant NHCs et phosphines

Nous ne nous attarderons pas ici sur les ligands de type 4-[P]-[NHC] car ces derniers ne sont pas susceptibles de chélater un centre métallique.⁹³ Les ligands $[\text{NHC}]\text{-[P]}$ et $([\text{NHC}]\text{-C}_n\text{-[P]})$ ($n = 1-4$) vont par contre présenter une certaine propension à se coordonner sous forme chélate et le nombre de carbone liant les entités NHC et phosphine (0-4) pourra avoir une incidence significative sur la stabilité des complexes portant pour d'éventuelles conséquences sur la réactivité et en catalyse homogène (Figure 1.16).

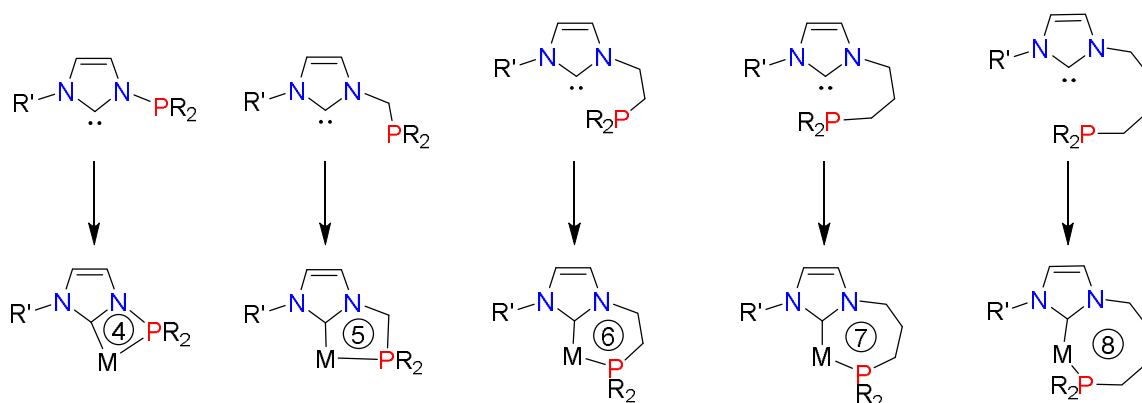


Figure 1.16. Influence du nombre de carbone dans le bras sur le nombre d'atome dans le cycle comprenant le métal

Nous allons examiner la synthèse et la chimie de coordination de chacun de ces types de ligand et le cas échéant, les applications en catalyse homogène de leurs complexes, en terminant par les ligands de type $[\text{NHC}]\text{-C-[P]}$, susceptibles de former des cycles à 5 chaînons et qui seront par la suite les objets principaux de nos préoccupations.

1) Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse des NHCs N-phosphorylés

Les NHCs N-phosphorylés $[\text{NHC}]\text{-[P]}$ ont été jusqu'à récemment relativement peu étudiés. Les précurseurs de ces ligands $[\text{R,R'}\text{-1-H}]\text{OTf}$ peuvent être obtenus par quaternisation d'un imidazole substitué par les dérivés phosphinotriflate, générés *in situ* à partir d'une phosphine halogénée et du triflate de sodium (Schéma 1.5).⁹⁴⁻⁹⁸

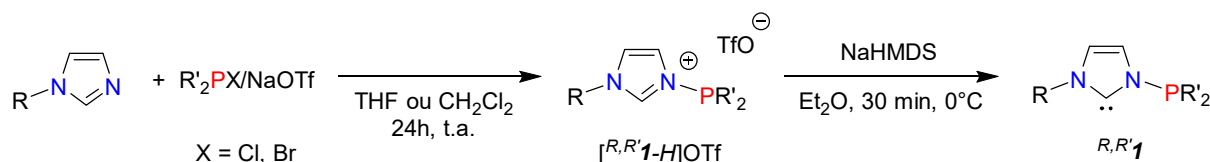


Schéma 1.5. Synthèse des pré-ligands imidazolium N-phosphorylés $[^{R,R'}\mathbf{1-H}]\text{OTf}$

R	Me	Me	Me	Me	Mes	DiPP	2,6-diéthylphényl	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu
R'	Ph	NMe ₂	NiPr ₂	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	NiPr ₂
Rdt (%)	99	92	81	87	84	64	47	85	91	83

Tableau 1.2. Rendement de synthèse de l'imidazolium N-phosphorylé $[^{R,R'}\mathbf{1-H}]\text{OTf}$

Cette voie de synthèse vaut également pour les analogues à squelette benzimidazolodyène où les précurseurs benzimidazolium-phosphine $[^R\mathbf{2-H}]\text{OTf}$ portant des groupements *tert*-butyl ou di(*iso*-propyl)amino sur le phosphore ont été synthétisés avec des rendements respectifs de 85% et 80% (Schéma 1.6).⁹⁷

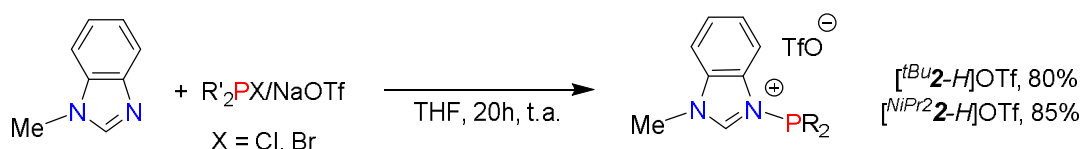


Schéma 1.6. Synthèse des pré-ligands benzimidazolium N-phosphorylés $[^R\mathbf{2-H}]\text{OTf}$

Cette méthode est généralement très efficace (Tableau 1.2) mais le rendement diminue dans le cas des substituants très encombrants tels que le 2,6-di(*iso*-propyl)phényl (DiPP) ou le 2,6-éthylphényl sur l'atome d'azote de l'imidazole. En inverse, l'encombrement stérique des substituants portés par le phosphore n'a pas d'influence notable sur le résultat de la réaction.

Il est à noter que la quaternisation d'un imidazole préalablement N-phosphorylé par action de la chlorophosphine en présence de triéthylamine est également possible (Schéma 1.7).^{97,98} Alors que l'utilisation de Et₃OBF₄ conduit à la formation de $[^{Et,tBu}\mathbf{1-H}]\text{BF}_4$, l'application répétée de R₂PX/NaOTf permet de préparer des sels d'imidazolium $[^R\mathbf{3-H}]\text{OTf}$ précurseurs de ligands potentiellement tridentes. La réaction s'effectue avec un rendement modeste pour R = Ph, apparemment du fait de la grande sensibilité de $[^{Ph}\mathbf{3-H}]\text{OTf}$ à l'air.

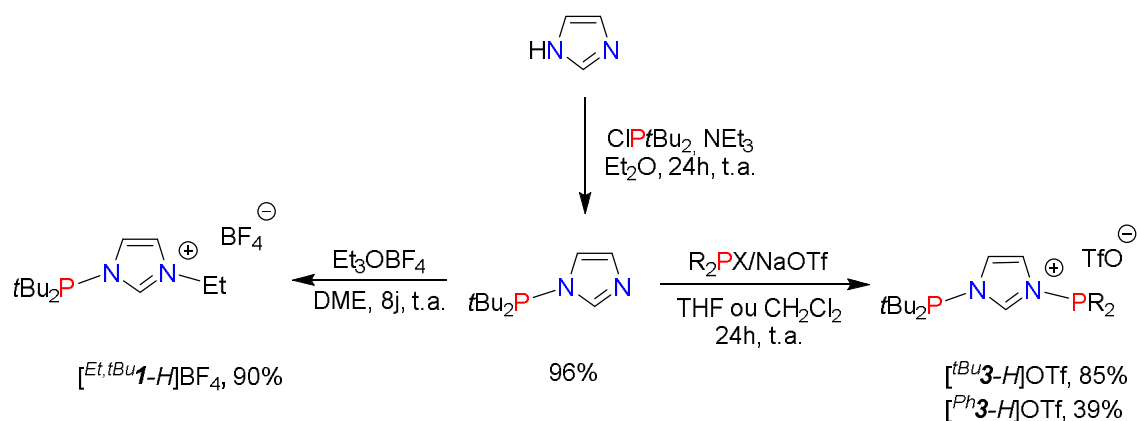


Schéma 1.7. Synthèse des sels imidazolium N-phosphorylés $[^{Et,tBu}\mathbf{1-H}]\text{BF}_4$ et $[^R\mathbf{3-H}]\text{OTf}$

Une troisième méthode va mettre en jeu la formation de carbène lithié par la déprotonation de l'imidazole substitué qui va ensuite être opposé à la chlorophosphine pour donner directement les ligands NHC N-phosphorylé correspondants $^{R,tBu}\mathbf{1}$ avec de bons rendements (Schéma 1.8).

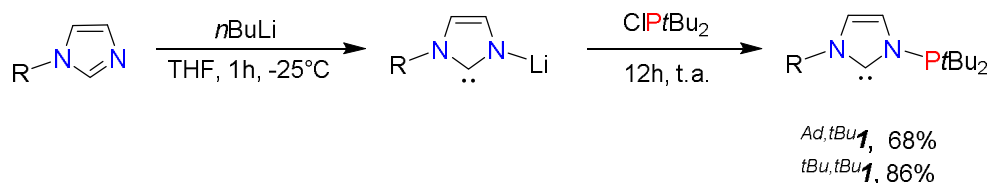


Schéma 1.8. Synthèse directe du ligand phosphine-NHC $^{R,R'}\mathbf{1}$

Les ligands [NHC]-[P] sont préparés de manière générale par déprotonation des sels d'imidazolium correspondants mais le choix de la base forte et encombrante comme le NaHMDS est important, car l'utilisation de NaOH ou de NaOMe est susceptible d'entraîner une ouverture du cycle.⁹⁷ De plus, le carbène $^{Me,Me}\mathbf{1}$ est instable même à 0°C et subit une isomérisation par migration du groupement phosphino vers le carbone C2 de l'hétérocycle (Schéma 1.9).⁹⁵ Cette isomérisation est assez générale et peut se faire aussi avec d'autres NHCs N-phosphorylés portant des substituants *tert*-butyl ou di(*iso*-propyl)amino sur l'atome de phosphore, lorsqu'ils sont chauffés à 150°.^{95,97}

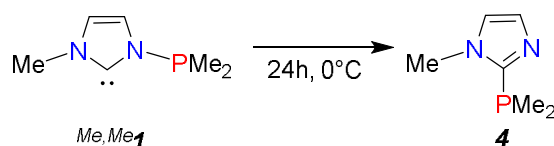


Schéma 1.9. Isomérisation du carbène $^{Me,Me}\mathbf{1}$

Les propriétés de coordination des ligands [NHC]-[P] ont été évaluées vis-à-vis de plusieurs métaux de transition et on peut relever trois modes de coordination bien distincts. La premier mode met en jeu la coordination monodente classique de la fonction carbène (**A**), alors que d'une manière plus courante les unités phosphine et NHC peuvent chélater l'atome de métal dans le complexe mononucléaire (**B**) ou se mettre en position pontant entre deux ou trois atomes de métaux (**C**).

Il est à noter, que le ligand $^{tBu}\mathbf{3}$ peut présenter une diversité complète de ces modes de coordination **A-C**. La coordination monodente du type **A** a été observé pour les complexes bis-NHC du chrome(II),⁹⁹ d'or(I)¹⁰⁰ et de fer(II)¹⁰¹ (Schéma 1.10).

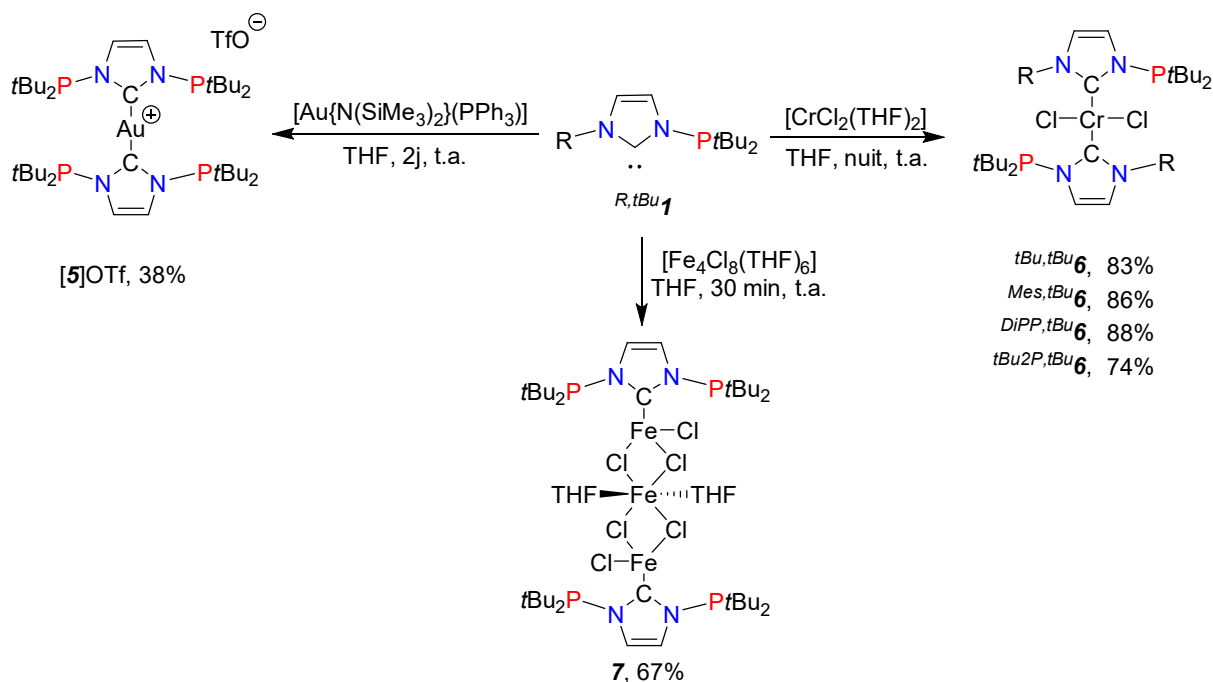


Schéma 1.10. Synthèse de complexes de chrome(II), d'or(I) et de fer(II) à ligands $R,tBu1$ et $tBu3$ en mode de coordination A

Les exemples de coordination chélatant (B) de ligands $tBu,tBu1$ et $tBu3$ avec le ruthénium(II),⁹⁴ le chrome(III),⁹⁹ le palladium(II) et le platine(II),⁹⁸ sont présentés sur le Schéma 1.11.

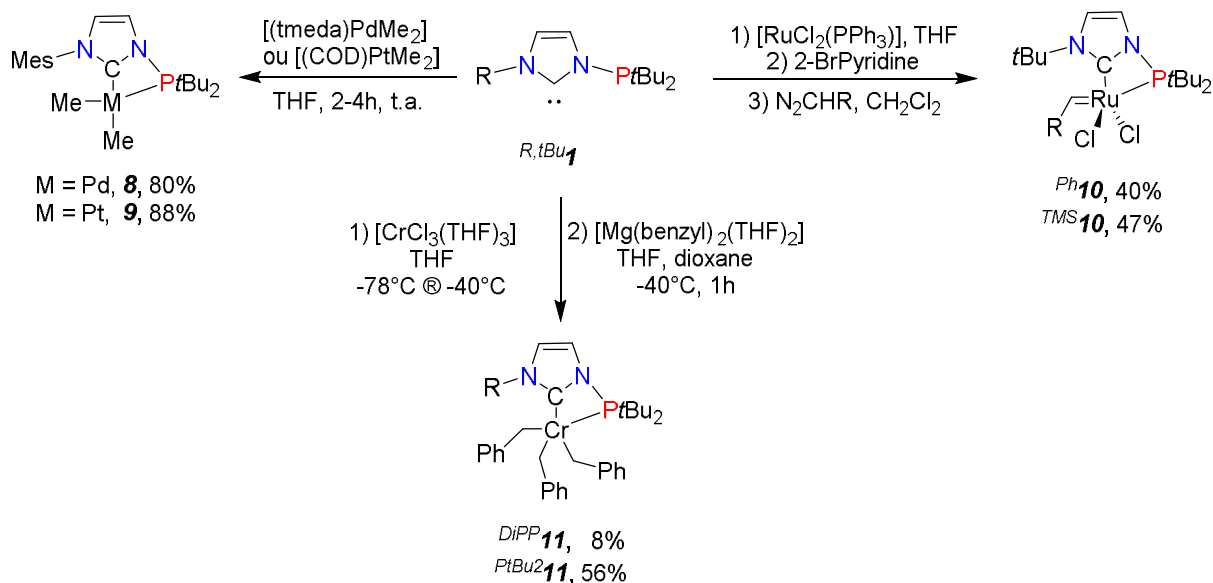


Schéma 1.11. Synthèse de complexes de métaux de transition à ligands NHC N-phosphorylé en coordination chélatante B

A cause de l'instabilité relative des metallacycles à quatre chaînons pour les ligands $[NHC]-[P]$, ces derniers adoptent souvent un mode pontant à deux ou trois atomes métalliques (C). A titre d'exemple, le complexe bimétallique d'argent $[12](OTf)_2$ ^{102,103} peut être obtenu par la déprotonation du sel d'imidazolium $[Me,tBu1-H]OTf$ avec Ag_2O et utilisé ensuite pour la synthèse de dérivés d'or $[13](OTf)_2$ ^{102,103} et de cuivre $[14](OTf)_2$ ¹⁰² par transmétallation (Schéma 1.12).

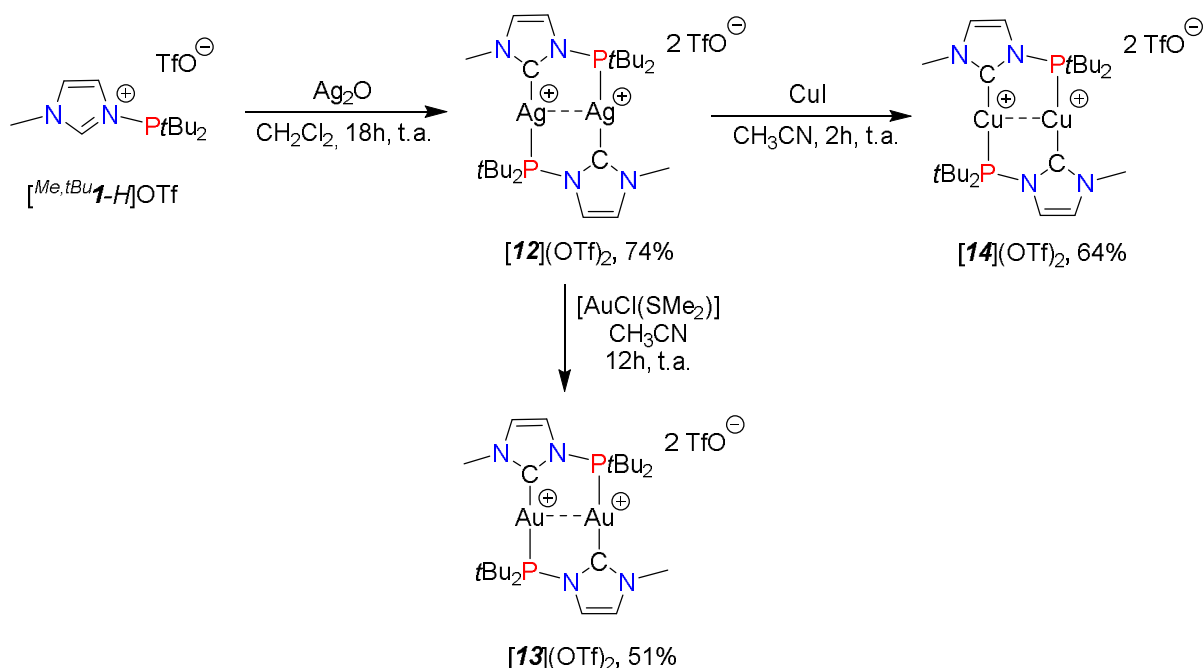


Schéma 1.12. Synthèse de complexes d'argent(I), d'or(I) et de cuivre(I) à ligand *Mes,Ph* **1** en coordination pontante C

Dans la même logique, le ligand *tBu* **3** peut produire, en fonction de la stœchiométrie et des conditions réactionnelles, des complexes d'or(I) **[15](OTf)₂** et de palladium(0) bimétalliques **[16](OTf)₂**¹⁰⁴ ou même trinucéaires d'argent(I) **[17](OTf)₃**,¹⁰⁰ d'or(I) **[18](OTf)₃**,^{100,105} et de palladium(0)/(II) **[19](OTf)₃**¹⁰⁴ (Schéma 1.13).

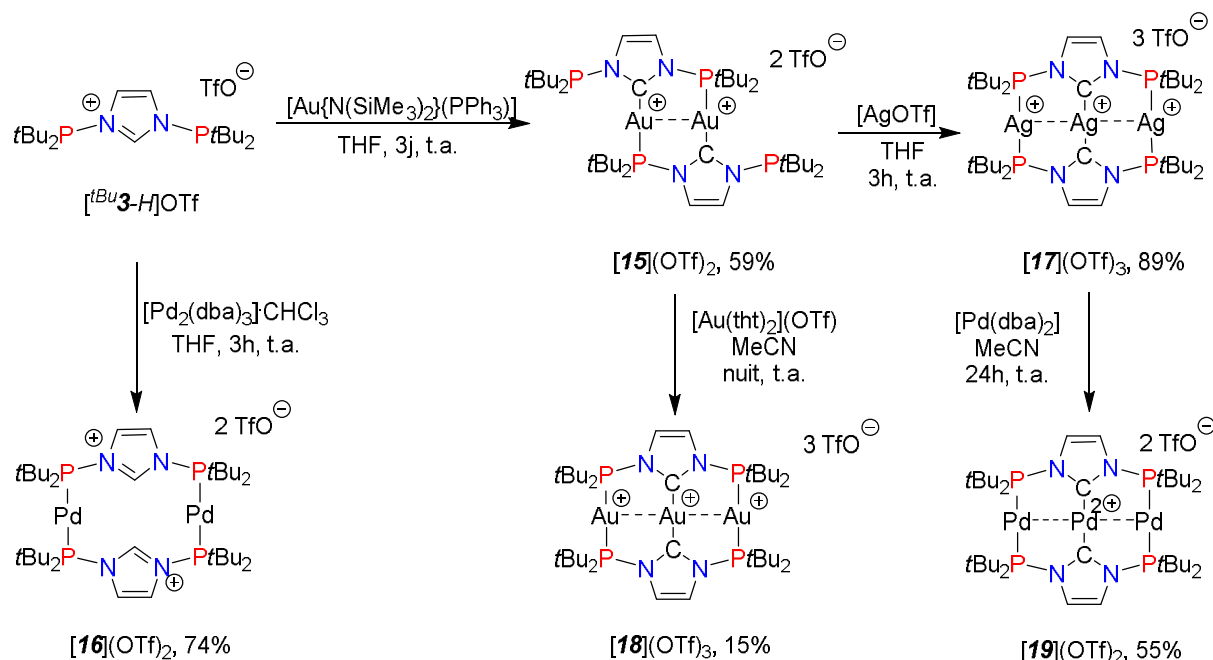


Schéma 1.13. Synthèse de complexes d'argent(I), d'or(I) et de palladium(0)/(II) à ligand *tBu* **3** en coordination pontante C

La grande majorité des composés bi- et polymétalliques possèdent des interactions métallophiles. Une étude photophysique sur un complexe d'or **[18](OTf)₃** a permis d'exploiter cet environnement structural pour donner une luminescence bleu profond (446 nm) à l'état

solide ou en solution avec un rendement quantique de 80% et une durée de vie de l'état excité de l'ordre de la microseconde (Schéma 1.13).¹⁰⁶

D'une manière intéressante, le traitement du ligand *tBu***3** avec un complexe carbonyle de rhodium induit la rupture de la liaison P–N pour donner le *t*Bu₂PCl et un complexe bimétallique **19** portant le ligand [NHC]-[P] métallasubstitué à la fois dans la coordination chélatant et pontant par l'atome d'azote de l'hétérocycle (Schéma 1.14).¹⁰¹

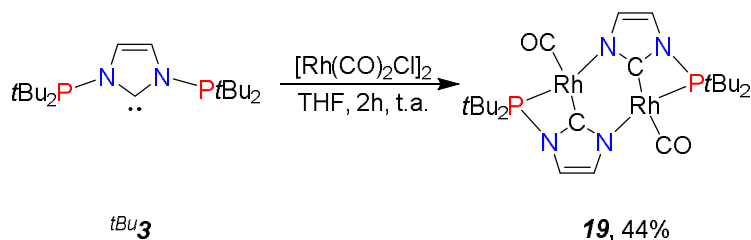


Schéma 1.14. Synthèse du complexe de rhodium(I) **19** à partir du ligand *tBu***3** en coordination chélatante pontante

La chimie de coordination du cuivre(I) avec les ligands de type [NHC]-[P] est particulièrement intéressante puisque ce métal peut former avec de bons rendements des complexes de structures très variables en fonction du choix du précurseur métallique neutre ou cationique et du substituant de l'imidazole dans les ligands [NHC]-[P] (Schéma 1.15). A titre d'exemple, la coordination de *R,tBu***1** (R = Me, Mes) sur [Cu(CH₃CN)₄](PF₆) peut amener à la formation des complexes dinucléaires [*R***20**](PF₆)₂ avec un mode de coordination pontant (C), alors que le ligand plus encombrant *tBu,tBu***1** ne peut se coordonner qu'en version monodente (A) pour donner le complexe mononucléaire bis-NHC [**21**](PF₆).¹⁰⁷ Les résultats des réactions entre les ligands *Me,tBu***1** et *Mes,tBu***1** avec [CuBr(DMS)] sont encore plus différents : si dans le premier cas, le complexe neutre bimétallique **22** similaire à [*R***20**](PF₆)₂ est formé, pour le ligand *Mes,tBu***1** le dérivé tétranucléaire de cuivre **23** avec quatre ligands μ²-bromure est isolé avec un rendement de 91%. Il est important de noter, que les interactions métal-métal dans les complexes de Cu(I) aux ligands [NHC]-[P] sont assez variables et peuvent passer d'une situation avec deux atomes séparés (**22** : Cu...Cu 2.9977(3) Å), aux interactions métallobasiques plus ou moins fortes dans les complexes bi- et trinucéaires à coordination pontant ([*R***20**](PF₆)₂ : Cu...Cu 2.6131(5) Å pour R = Me, 2.575 Å pour R = Mes, [**24**](OTf)₃ : Cu...Cu 2.5761(9) Å)^{102,105}.

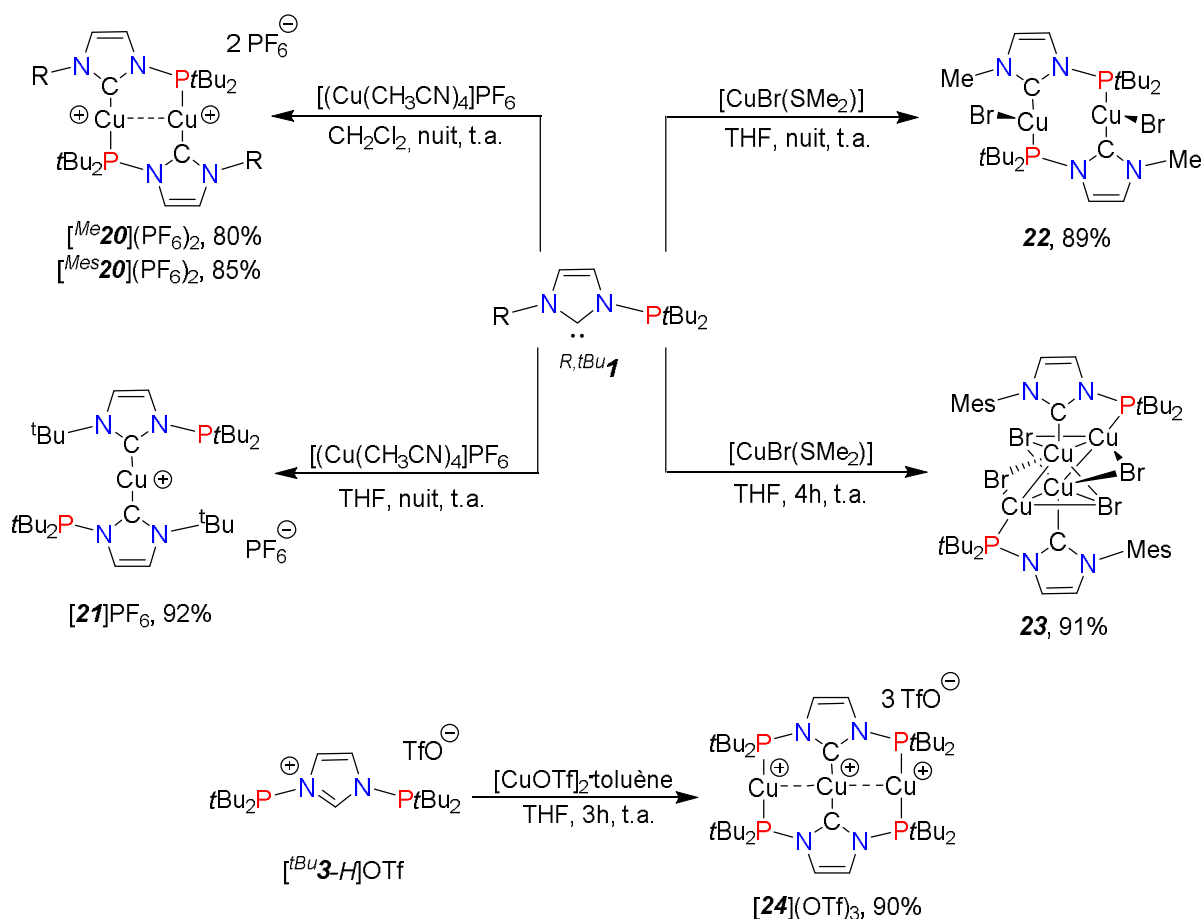


Schéma 1.15. Chimie de coordination des NHCs N-phosphorylés R,tBu^{1} et tBu^{3} vis-à-vis du cuivre(I)

Il existe peu d'exemples d'application en catalyse des complexes possédant des NHCs N-phosphorylés comme ligands. Les complexes de ruthénium R^{10} (Schéma 1.11) ont été évalués en métathèse d'oléfines⁹⁴ pour donner une activité modeste pour la fermeture de cycle du diéthylidiallylmalonate (1% de catalyseur, 100 °C, 1 heure, conversion maximale de 48%). Les complexes de chrome(II) R,tBu^{6} (Schéma 1.10) ont été utilisés en catalyse d'oligomérisation de l'éthylène.⁹⁹ Le système le plus efficace a été obtenu à partir de $\text{tBu}^{\text{2P,tBu}}\text{6}$ avec un TOF de 4440 h⁻¹ mais la sélectivité de la réaction reste faible puisque les oligomères en C4 et C10 sont produits dans les mêmes proportions.

2) Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse des ligands de type [NHC]-C₂-[P]

La méthode de synthèse des sels d'imidazolium $[\text{NHC-H}]^+\text{-C}_2\text{-[P]}$ précurseurs de ligands de type $[\text{NHC}]\text{-C}_2\text{-[P]}$ la plus usitée consiste en la quaternisation d'un imidazole par un dihalogénure d'éthylène, suivie d'une substitution nucléophile de l'halogénure pendant par un phosphore – éventuellement généré *in situ* à partir de la phosphine secondaire

correspondante – qui conduit au sel d'imidazolium désiré [**R25-H**]**X** (Schéma 1.16).^{108–110} Cette méthode est également applicable à la synthèse d'homologues en benzimidazolium.¹¹¹ La méthode est assez générale et les rendements globaux sont bons, pour les sels d'imidazolium (Tableau 1.3) comme pour les sels de benzimidazolium (Tableau 1.4).

Une variante de cette voie de synthèse met en jeu un intermédiaire possédant une chaîne carbonée avec un alcool comme fonction pendante (Schéma 1.16).^{112–114} Cette synthèse procède avec un rendement global de 67% pour R = Mes et de 52% pour R = DiPP.

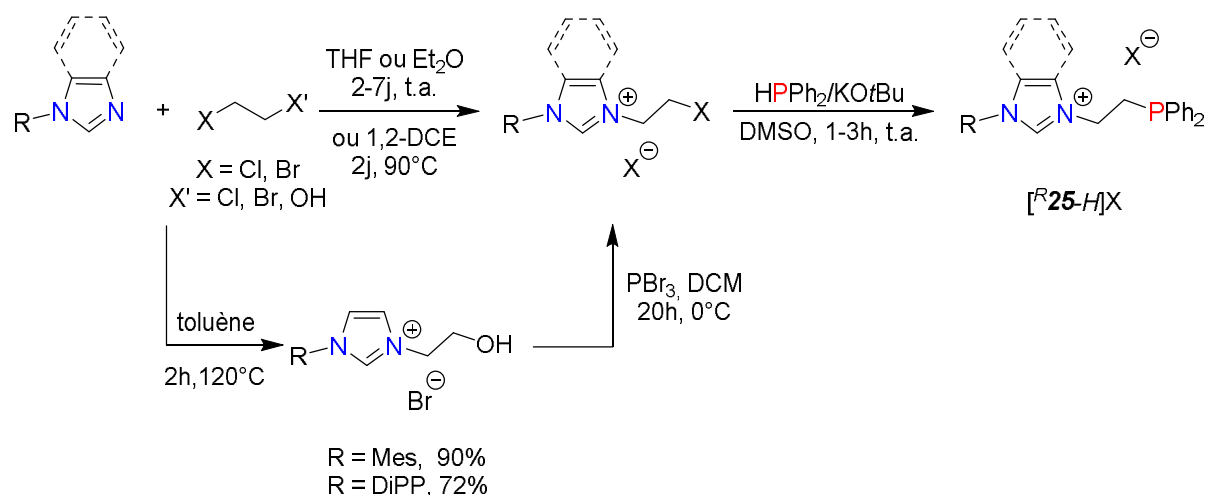


Schéma 1.16. Synthèse des sels imidazolium-phosphine [**R25-H**]**X**





R25	Mes					Mes	DiPP	Me
Rdt (%)	58	46	58	40	49	67	52	47

Tableau 1.3. Rendements globaux de la synthèse des sels de phosphine-imidazolium

R25	Et	nPr	nBu
Rdt (%)	71	77	84

Tableau 1.4. Rendements globaux de la synthèse des sels de phosphine-benzimidazolium

Cette méthode a été étendue à la formation d'un pré-ligand tridentate [**P**]-C₂-[**NHC-H**]⁺-C₂-[**P**], [**26-H**]**Cl**, en partant de l'imidazole (Schéma 1.17).¹⁰⁹ Si la formation de l'imidazole substitué est généralement aisée, la quaternisation de ce dernier nécessite des conditions de réaction un peu plus dures. L'étape de substitution avec le [PPh₂]**K** procède avec un rendement de 44% pour un rendement global en sel d'imidazolium de 34%.

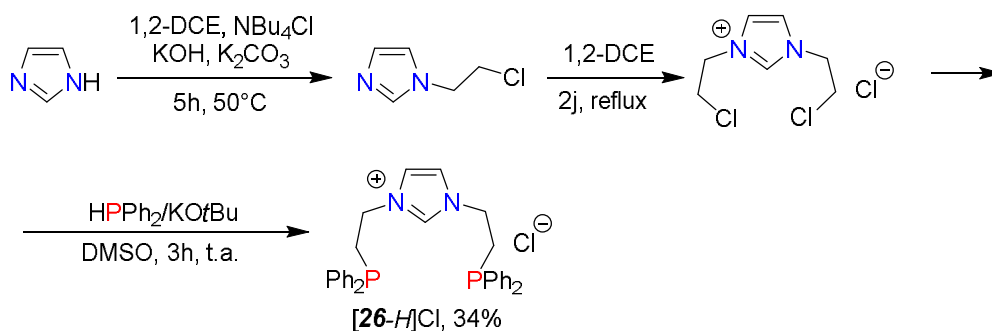


Schéma 1.17. Synthèse du sel imidazolium-diphosphine **[26-H]Cl**

Une seconde voie de synthèse consiste à quaterniser un imidazole substitué par un halogénure d'éthylène possédant déjà en position 2 un groupement phosphoré, sous forme d'un oxyde de phosphine (Schéma 1.18).¹¹⁵ La réduction subséquente de l'oxyde de phosphine par le trichlorosilane conduit aux sels imidazolium-phosphines visés. La réaction menée avec R = Mes et R = DiPP procède avec des rendements globaux de 62 et 68%, respectivement, légèrement supérieur, donc, à ceux obtenus par la méthode présentée dans le Schéma 1.16.

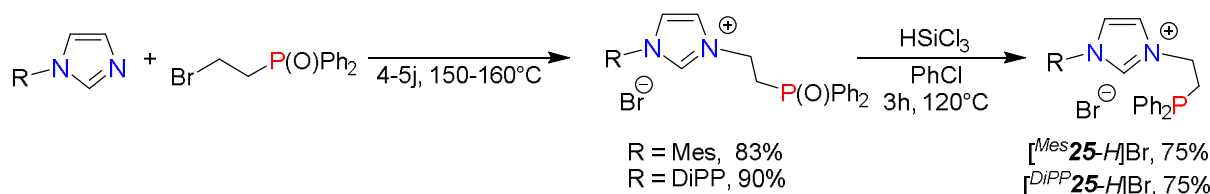


Schéma 1.18. Synthèse des précurseurs imidazolium-phosphine **[^R25-H]Br**

Dans une variante de cette méthode, le bras phosphoré C₂-[P] et le groupement R – R = Me en l'occurrence – sont introduits en ordre inverse sur le squelette azoté (Schéma 1.19).¹¹⁶ Chacune des étapes, substitution nucléophile, quaternisation et réduction se font chacune avec un bon rendement, pour un rendement global en sel d'imidazolium-phosphine de 60% (vs. 47% selon la méthode du Schéma 1.16).

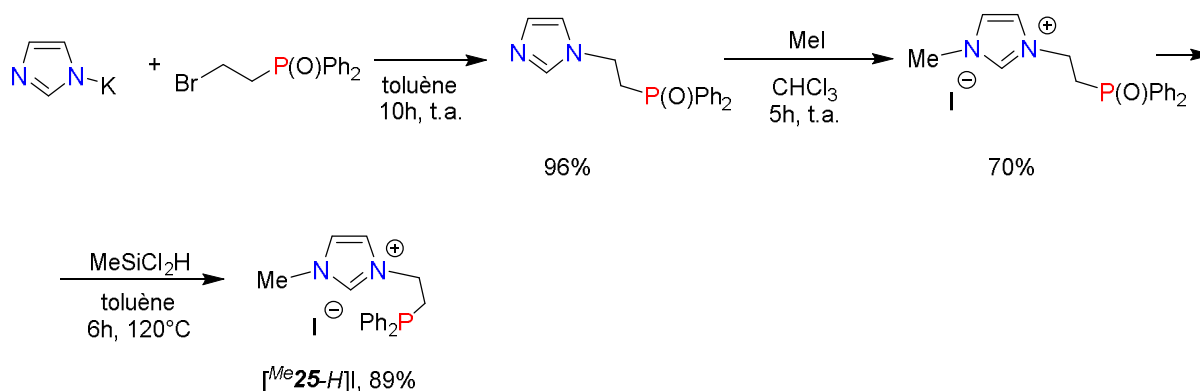


Schéma 1.19. Synthèse du sel d'imidazolium-phosphine **[^{Me}25-H]I**

Cette méthode a également permis d'introduire un bras C₂-[P] très original, le phospho-ferrocène (Schéma 1.20).¹¹⁷ Contrairement aux cas précédents, la substitution nucléophile d'imidazole passe ici par un mécanisme S_N1 avec la formation d'un carbocation

stabilisé de type α -ferrocèneyle généré à partir du sel d'ammonium correspondant pour donner le sel d'imidazolium attendu **[27-H]I** avec un rendement global de 86%.

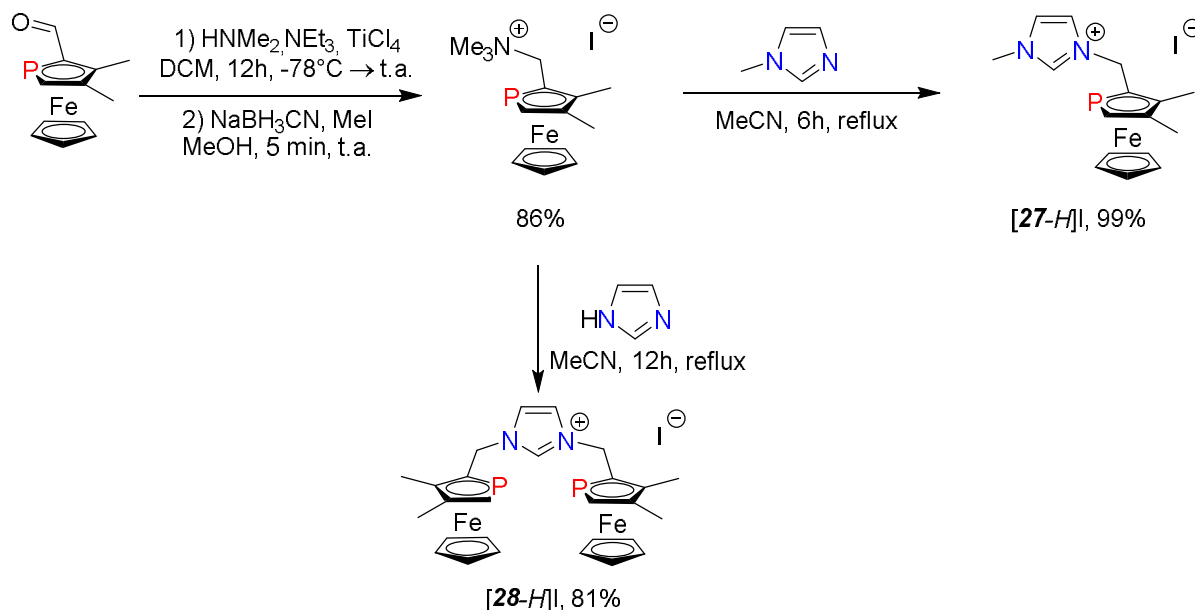


Schéma 1.20. Synthèse des précurseurs imidazolium-phosphine **[27-H]I** et phosphine-imidazolium-phosphine **[28-H]I** à bras phospho-ferrocène

Il est à noter que la réaction du même précurseur phosphoré avec l'imidazole a permis d'obtenir un pré-ligand tridentate **[P]-C₂-[NHC]-C₂-[P]**, **[28-H]I**, avec un rendement global de 70% (Schéma 1.20).¹¹⁷

Les méthodes citées jusqu'à présent ne sont pas applicables à la synthèse des homologues saturés des sels d'imidazolium-phosphine, les sels d'imidazolinium-phosphine. Ces derniers sont préparés selon le schéma classique par la synthèse préalable d'un 1,2-diaminoéthane portant un (ou deux) fragment(s) **-C₂-[P]** qui sera ensuite cyclisée, typiquement par le triéthylorthoformate.⁴⁴ Dans le schéma de synthèse proposé par Stradiotto (Schéma 1.21),¹¹⁸ il est à noter que la synthèse de la diamine cible met en jeu deux étapes successives d'amination et de phosphination d'halogénure d'aryle catalysées par des complexes du palladium. Après cyclisation, les sels d'imidazoliniums **[^R29-H]BF₄** sont obtenus avec des rendements globaux assez bons, compris entre 60% pour **R = Ad** et 78% pour **R = Cy**.

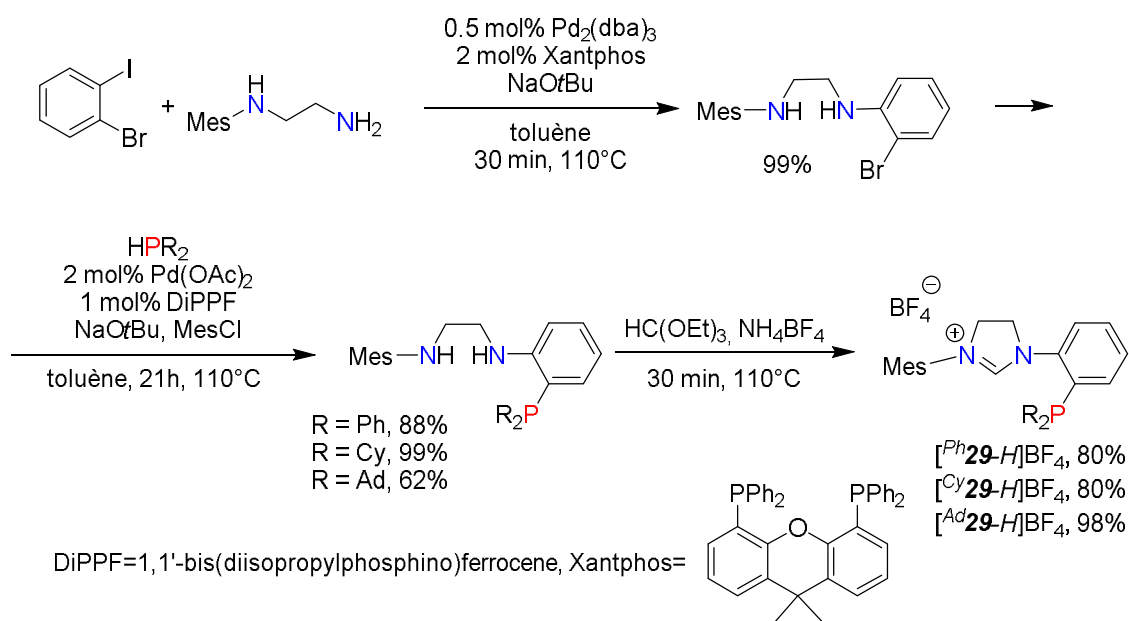


Schéma 1.21. Synthèse des sels imidazolinium-phosphine $[\text{R}^{29}\text{-H}]\text{BF}_4$

Selon le même principe, à partir d'une diamine doublement substituée par un fragment phosphoré, un sel d'imidazolinium $[\text{30-H}]\text{PF}_6$ préfigurant un ligand tridentate de type $[\text{P}]\text{-C}_2\text{-}[\text{NHC}]\text{-C}_2\text{-}[\text{P}]$ a pu être synthétisé par Fryzuk et coll. avec un rendement global toutefois relativement faible, 18% (Schéma 1.22).¹¹⁹

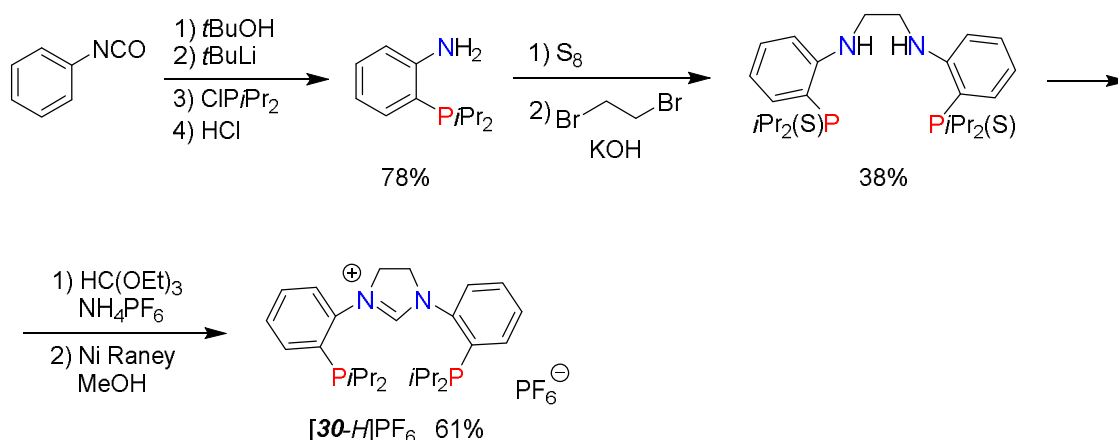


Schéma 1.22. Synthèse du précurseur phosphine-imidazolinium-phosphine $[\text{30-H}]\text{PF}_6$

Les ligands bidentes de type $[\text{NHC}]\text{-C}_2\text{-}[\text{P}]$ adoptent toujours un mode de coordination chélatant dans les complexes connus de métaux de transition pour former des métallacycles à six chaînons (Schéma 1.23). A titre d'exemple, les complexes de nickel(II) $[\text{R}^{31}]\text{Cl}_2$,^{112,120–122} de palladium(II) $[\text{R}^{32}]$ et de platine(II) $[\text{R}^{33}]$ ¹¹¹ peuvent être obtenus à partir de $[\text{R}^{25}\text{-H}]\text{X}$ en utilisant la stratégie de base interne ou la transmétallation par le complexe d'argent intermédiaire, respectivement. Les autres complexes de molybdène (0),¹¹⁷ de ruthénium(II),¹¹⁷ de palladium(0),¹¹⁷ de palladium(II),^{115,121,123,124} de rhodium(I),^{110,116} et d'iridium(I)¹¹⁰ de type **34** ont été obtenus par la coordination des ligands $[\text{R}^{25}]$ et **27** générés par déprotonation des sels d'imidazolium correspondants. Il est intéressant de noter que le

résultat de la complexation de $[^R\mathbf{25-H}]X$ avec l'iridium dépend fortement du choix de précurseur métallique : si la réaction avec $[\text{Ir}(\text{COD})\text{OEt}]_2$ donne le complexe $[\mathbf{35}]\text{BPh}_4$ par génération du NHC *in situ* en utilisant les ligands éthoxy comme base interne, le traitement de $[^R\mathbf{25-H}]X$ avec $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ induit l'activation C–H de la position 4 de l'imidazole pour donner un mélange de complexes d'iridium(III) ($[^R\mathbf{36}]X$) dans lequel le carbène NHC est coordonné en position 4 de l'hétérocycle, dite anormale (Schéma 1.23).¹¹⁴

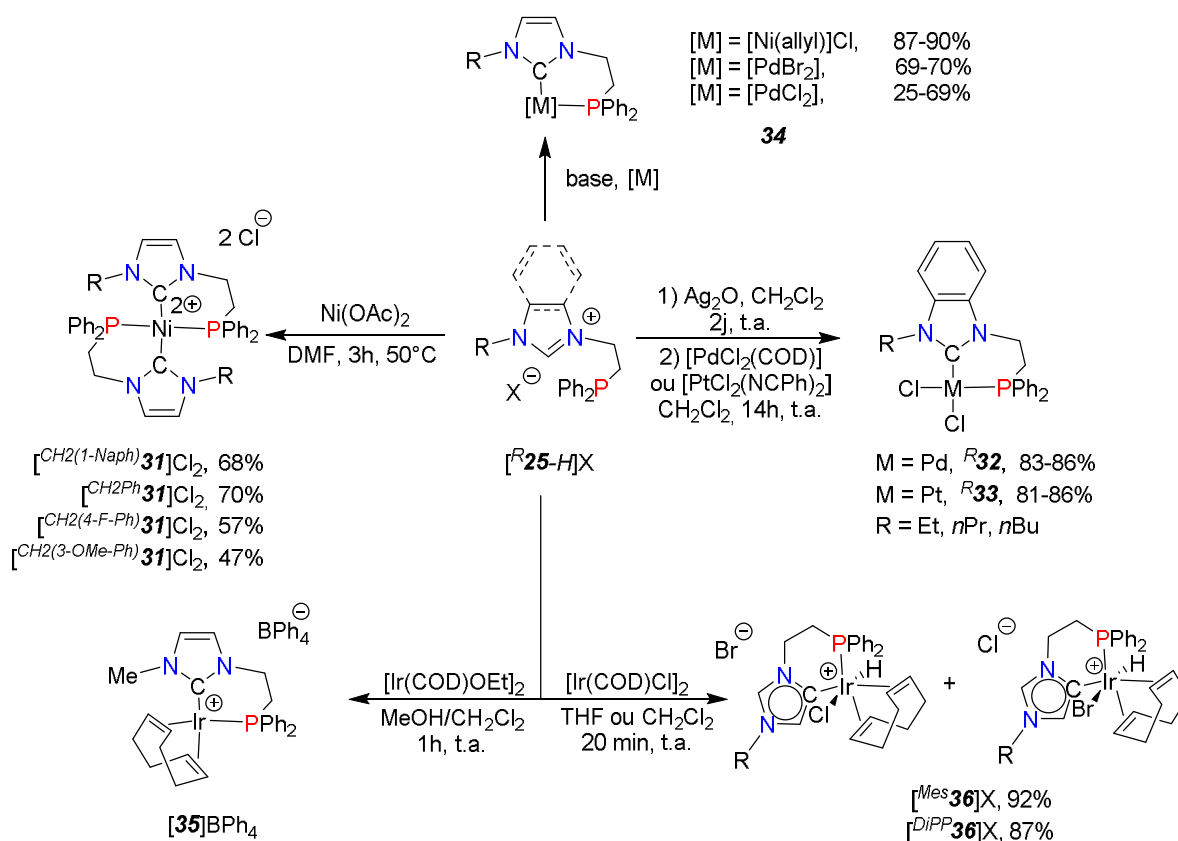


Schéma 1.23. Synthèse de complexes de métaux de transition à ligands $^R\mathbf{25}$ en mode de coordination bidente

Les ligands tridentes comme **26**, **28** et **30** sont typiquement coordonnés en mode pince, qui peut être illustré par la formation de complexes de palladium(II) (Schéma 1.24),^{109,111} de platine(II),¹¹¹ de rhodium(I)¹²⁵ et de ruthénium(II)¹²⁶ de type **37** avec le ligand **26** par transmétallation avec le complexe d'argent(I). On observe aussi ce mode de coordination avec le ligand **28** pour des complexes de ruthénium(II) et de molybdène(0)¹¹⁷ **38**. Avec le ligand **30**, on peut obtenir un complexe de rhodium(I) (**39**) formé par addition d'une base,¹¹⁹ ou des complexes de nickel(II), de palladium(II) et de platine(II) formés par addition oxydante du métal sur le sel d'imidazolium (rdt 72-77%).¹²⁷

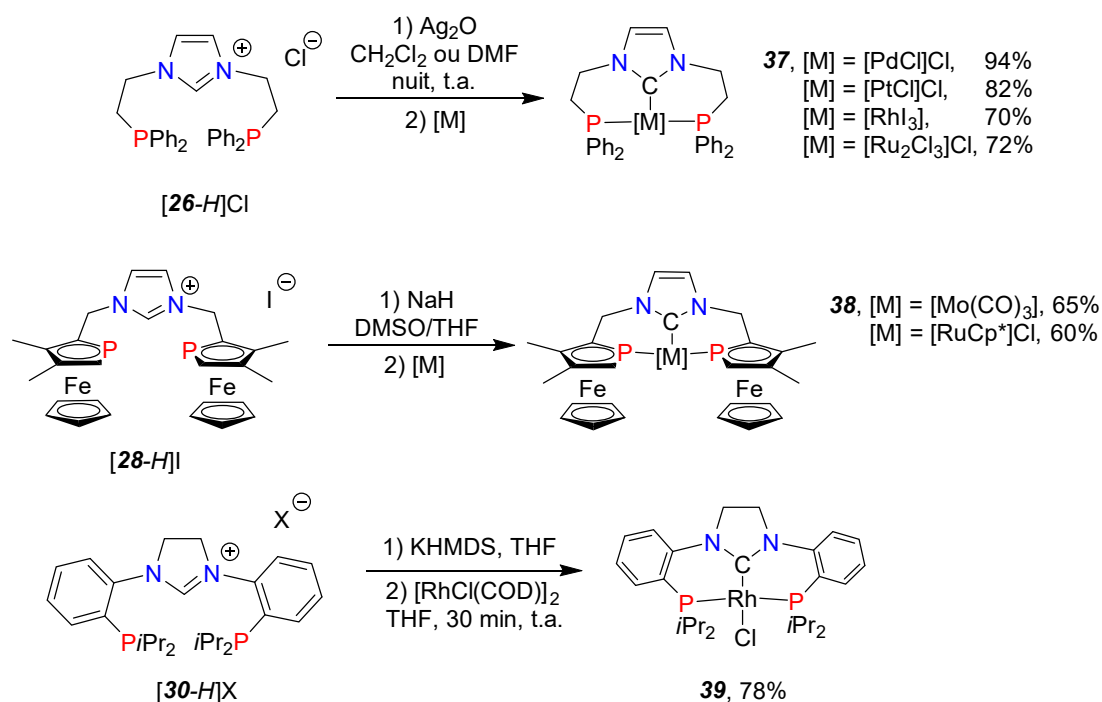


Schéma 1.24. Synthèse de complexes de métaux de transition à ligands phosphine-NHC-phosphine en mode de coordination de type pince

Avec le ligand **26**, on peut aussi avoir un mode de coordination pontant pour obtenir des complexes de type $[M_3L_2]$ d'argent(I) (**[40]Cl₂**) et d'or(I) (**[41]Cl₃**) (Schéma 1.25).¹²⁸ Ce mode de coordination est comparable aux complexes **[17](OTf)₃** et **[18](OTf)₃** obtenus avec les ligands **[NHC]-[P]** (Schéma 1.13).

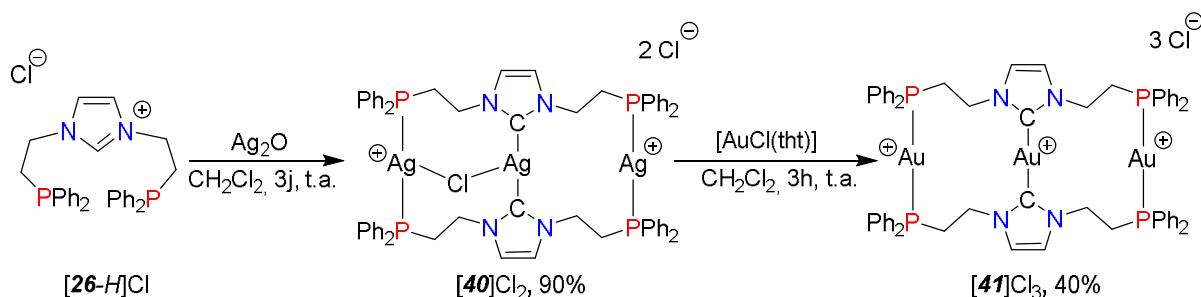


Schéma 1.25. Synthèse de complexes trinucéaires d'argent(I) et d'or(I) à ligand **26** pontant

Une dernière méthode très originale pour former des complexes à ligand phosphine-NHC macrocycliques a été découverte par le groupe de Hahn (Schéma 1.26).^{129,130} La réaction consiste en l'attaque nucléophile intramoléculaire de l'atome d'azote du ligand imidazolinyldène sur la double liaison C=C de la vinylphosphine coordonnée au rhénium(I) ou au platine(II) pour obtenir le ligand bis(phosphine)-bis(NHC) directement dans la sphère de coordination du métal de transition.

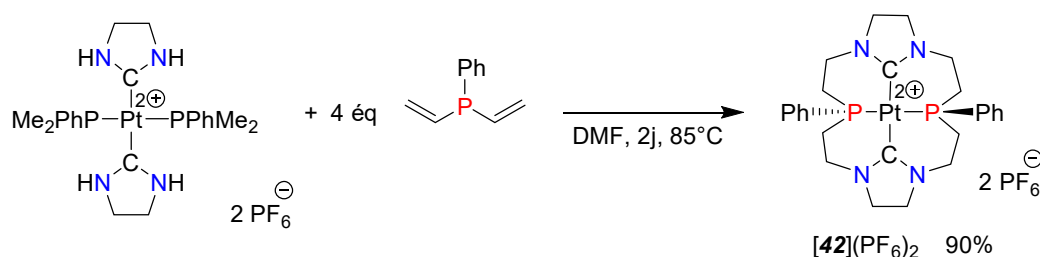


Schéma 1.26. Synthèse du complexe de platine **[42](PF₆)₂**

Les complexes de métaux de transition à ligand(s) **[NHC]-C₂-[P]** ont été plus largement étudiés en catalyse que ses analogues **[NHC]-[P]**. En particulier, les complexes de palladium sont souvent utilisés pour catalyser les réactions de couplage croisé et ceux portant des ligands **^R25** et **26** ne font pas exception.^{108,109,115,123,124} Les meilleurs résultats sont obtenus pour le couplage de l'acide phénylboronique avec les bromures d'aryle peu encombrés (solvant, 80-140°C, 0.5% cat., rdt 41-99%).¹²³

Les complexes de nickel [**^R31**]**Cl₂** ont été évalués en couplage de Suzuki-Miyaura avec des bromures et chlorures d'aryle (toluène, 80°C, 1-3% cat., 29 exemples, rdt 74-100%).¹²² Des complexes de nickel(II) à ligand **^R25** ont été utilisés pour catalyser la réaction de Kumada-Corriu qui correspond au couplage entre un halogénure d'aryle et un organomagnésien.^{112,113,120,131} Ces complexes donnent de bons résultats puisqu'ils permettent d'obtenir un rendement quantitatif pour la 4-chloropyridine et de bons rendements (entre 86 et 96%) pour le 4-méthylchlorobenzène.

Des complexes de palladium(II) à ligand **^R29** se sont révélés très efficaces pour l'arylation d'amines primaires peu encombrées (rendement supérieur à 95%) mais ils sont moins performants lorsque le substituant de l'amine est encombrant comme un adamantyl (53%) ou un *tert*-butyl (29%). De bons résultats sont également obtenus avec des amines secondaires comme la morpholine (93%), la pyrrolidine (90%) et la diméthylamine (90%) (dioxane, 1% cat., t.a.).¹¹⁸ Des complexes d'iridium(I) et de rhodium(I) à ligand **^{Me}25** ont été utilisés en hydroamination intramoléculaire de la 4-pentyn-1-amine en 2-méthyl-1-pyrroline (THF-CDCl₃, 60°C, 0.9-1.5% cat., 97%).¹¹⁰

Des complexes du rhodium(I) à ligand **26** ont été utilisés en hydrosilylation des alcynes (CHCl₃, 60°C, 0.1% cat., 15 exemples, 100%) qui donne un rendement quantitatif et une sélectivité de l'isomère *E* entre 32 et 88%.¹²⁵

Des complexes de palladium(II) et de nickel(II) à ligand **^{DIPP}25** ont été également évalués en cyclopropanation de styrènes avec l'éthyl diazoacétate (DCE, 25-110°C, 0.2% cat., 3 exemples, rdt 87-99%).¹²¹ Un complexe de palladium(II) avec ce même ligand a été étudié en allylation de N-acylpyrrole (25°C, 10% cat., 10 exemples, rdt 7-71%).¹³² Enfin, un complexe de ruthénium de type **37** (Schéma 1.24) a été utilisé en catalyse d'hydrogénation de cétones par transfert d'hydrogène (*iso*-propanol, 80°C, 0.01-0.1% cat., 14 exemples, rdt jusqu'à 98%).¹²⁶

3) Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse des ligands de type [NHC]-C₃-[P]

Une première méthode, comparable à celle utilisée pour les phosphine-imidazoliums liés par une unité en C₂, va consister à d'abord greffer le lien en C₃ sur l'imidazole, puis à quaterniser l'imidazole substitué ainsi obtenu, et enfin à introduire en dernier la fonction phosphine, cette fois par substitution nucléophile aromatique de phosphures générés extemporanément (Schéma 1.27).¹³³ Les rendements globaux obtenus pour ces sels d'imidazolium-phosphine [^{Me,R}**43-H**]I sont de 32% pour R = Ph et 56% pour R = Cy.

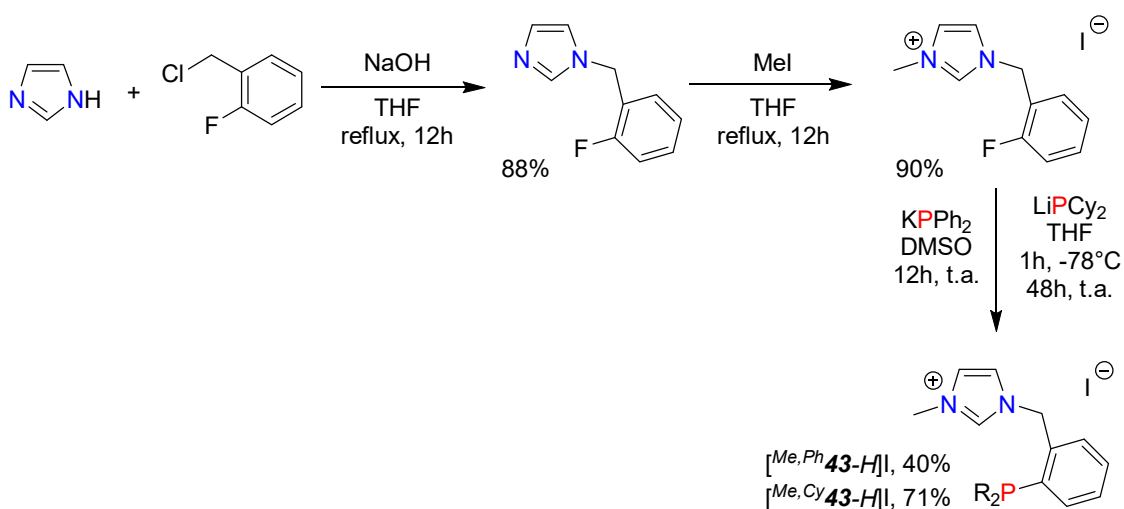


Schéma 1.27. Synthèse des sels imidazolium-phosphine [^{Me,R}**43-H**]I

Cette méthode permet d'introduire un bras en C₃ comportant une chiralité pour donner une variété des sels d'imidazolium tels que [^{R,Ar}**44**]BArF (Schéma 1.28).¹³⁴ Ici, les précurseurs tosylés sont synthétisés à partir du β-hydroxyester par réduction de l'ester en alcool puis par tosylation sélective de la fonction alcool terminale avec des rendements de 55-68% sur deux étapes. Ensuite, l'extrémité du bras alcool dans les sels d'imidazolium est transformée en mésylate afin de pouvoir introduire le groupement diphosphore-borane par substitution nucléophile avec le dérivé Ph₂PLi·BH₃ suivie par la libération de la phosphine à l'aide du DABCO dans le toluène.

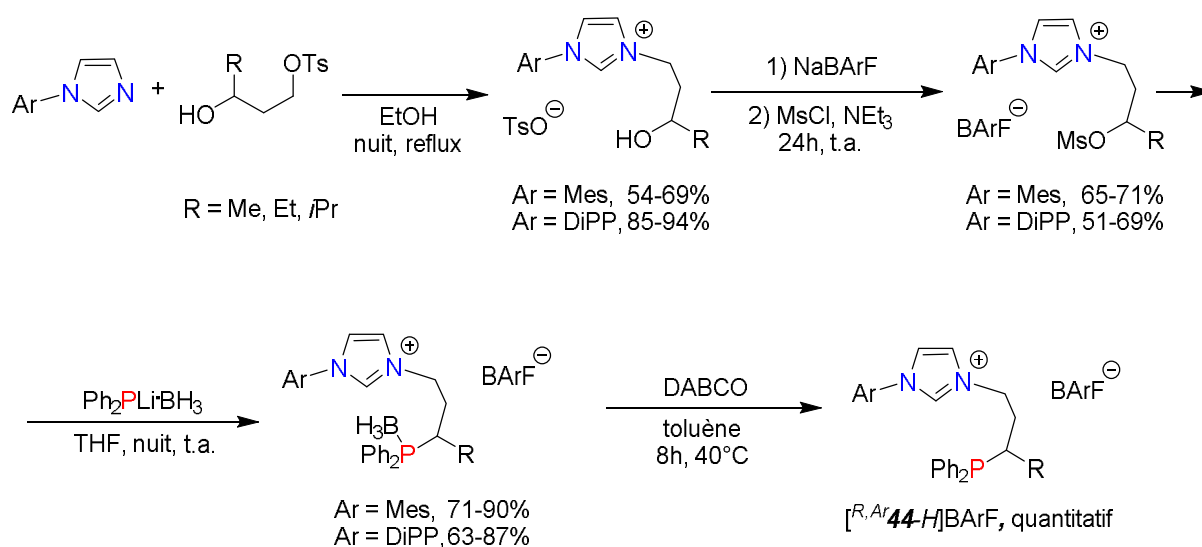


Schéma 1.28. Synthèse des sels imidazolium-phosphine $[\text{R,Ar-44-H}]\text{BArF}$ à bras C_3 chiral

La seconde méthode consiste à quaterniser un imidazole substitué par un bras en C_3 électrophile possédant déjà la fonction phosphine, selon une stratégie identique à celle déjà présentée dans le paragraphe précédent, Schéma 1.18, pour les précurseurs $[\text{NHC-H}]^+\text{-C}_2\text{-[P]}$.¹³⁵ Dans un premier exemple (Schéma 1.29), le rendement global en imidazolium $[\text{R,Ph-43-H}]\text{Cl}$ est relativement faible (entre 19 et 26%) car la synthèse de fragment phosphoré se fait en 3 étapes avec un rendement de seulement 42%.

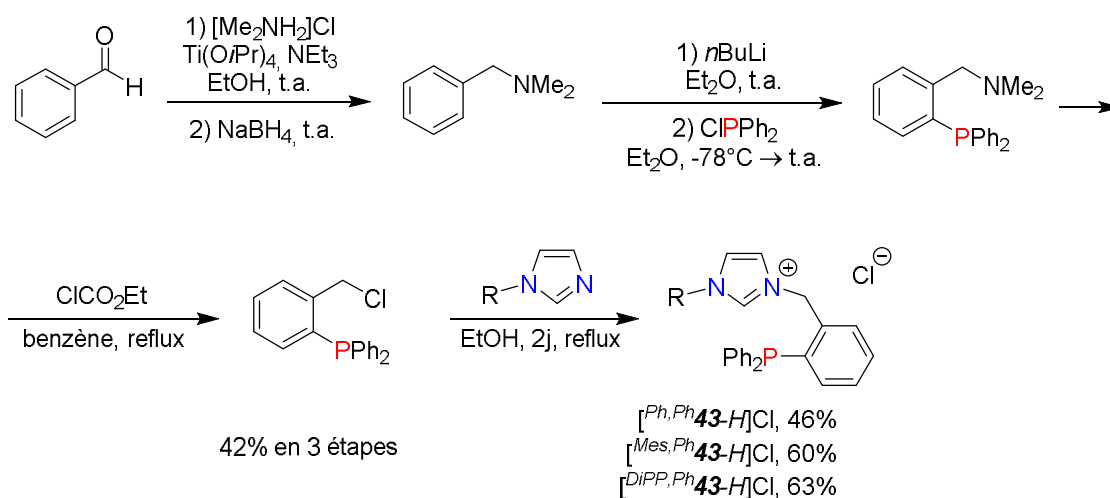


Schéma 1.29. Synthèse des sels imidazolium-phosphine $[\text{R,Ph-43-H}]\text{Cl}$

Néanmoins, la réaction de ce même halogénure phosphoré avec $\frac{1}{2}$ équivalent d'imidazole en présence d'une base faible donne un accès direct au sel d'imidazolium $[\text{45-H}]\text{Cl}$ précurseur d'un ligand tridentate $[\text{P}]\text{-C}_3\text{-[NHC]}\text{-C}_3\text{-[P]}$ avec un rendement de 32% (Schéma 1.30).¹³⁵

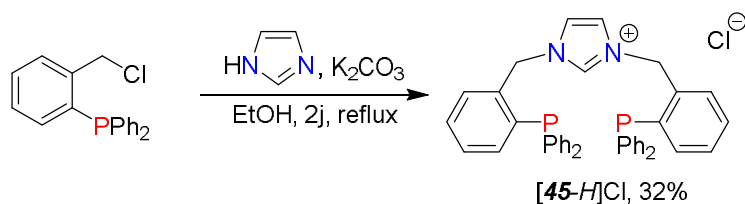


Schéma 1.30. Synthèse du sel phosphine-imidazolium-phosphine **[45-H]Cl**

Le bras en C₃ pourra éventuellement être partie intégrante d'un ferrocène substitué par une phosphine pour donner les sels d'imidazolium **[^R46-H]I** (Schéma 1.31).^{136–138} Ici, le précurseur phosphoré est obtenu avec un rendement de 61% en 3 étapes tandis que la quaternisation de l'imidazole substitué se fait toujours avec un bon rendement (Tableau 1.5). Là encore, la réaction de ce même précurseur phosphoré avec l'imidazole va éventuellement conduire à des sels d'imidazolium **[^{R'}47-H]I** préfigurant les ligands tridentes **[P]-C₃-[NHC]-C₃-[P]**, (Schéma 1.31).^{139,140}

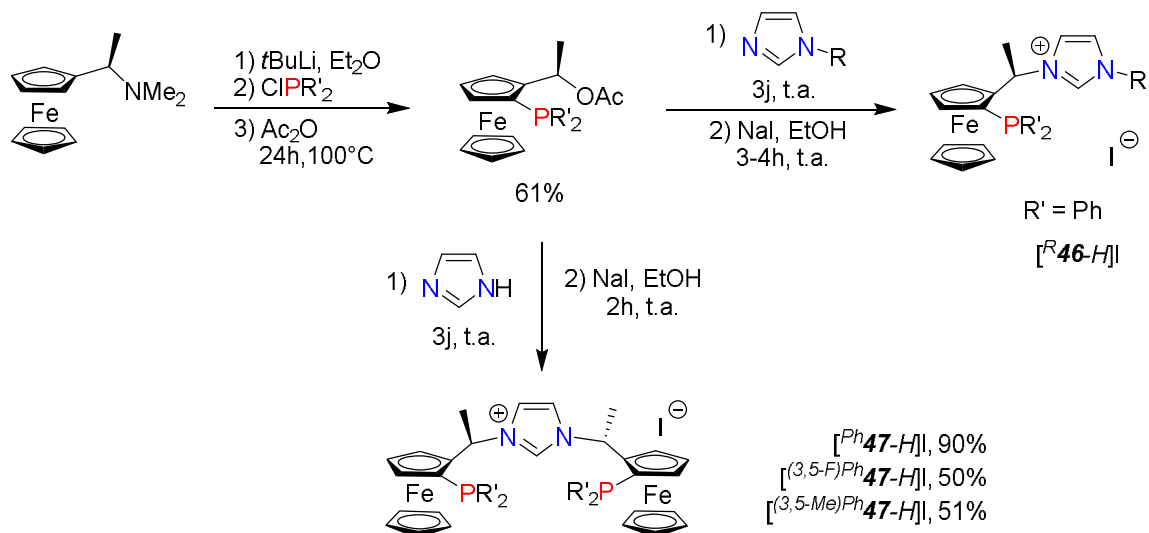


Schéma 1.31. Synthèse de sels imidazolium-phosphine **[^R46-H]I** et phosphine-imidazolium-phosphine **[^{R'}47-H]I** avec un bras ferrocénique

R	Me	Ph	<i>i</i> Pr	<i>t</i> Bu	Ad	2,6-CH ₃ (C ₆ H ₃)	Mes	DiPP
Rdt (%)	93	84	87	81	82	85	84	80

Tableau 1.5. Rendement de la dernière étape de synthèse des sels d'imidazolium-phosphine **[^R46-H]I**

Dans une variante de cette voie de synthèse, la fonction phosphine est préalablement protégée par sulfuration (Schéma 1.32).^{141,142} La quaternisation de l'imidazole par le carbocation α -ferrocényle généré *in situ* et la déprotection de la phosphine-sulfide avec le nickel de Raney procèdent avec de bons rendements, ce qui permet d'obtenir des rendements globaux en sels d'imidazolium **[^R48-H]BF₄** compris entre 44 et 67%. Cette méthode permet également de synthétiser les homologues en benzimidazolium avec cependant des rendements plus faibles (27% pour R = Me et 41% pour R = CH₂Mes).¹⁴²

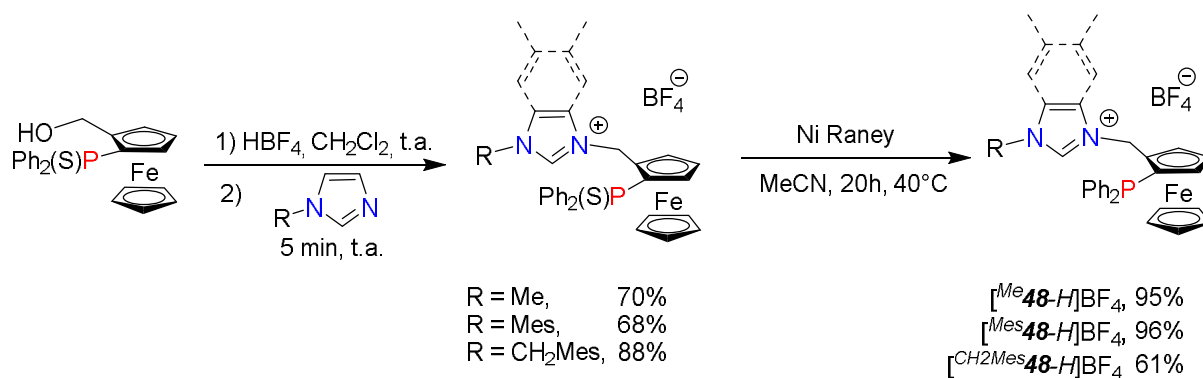


Schéma 1.32. Synthèse des sels d'imidazolium-phosphine [^R48-H]BF₄ possédant un bras ferrocénique

Il n'existe qu'un seul exemple de synthèse de sel d'imidazolium saturé à bras en C₃-[P]. Elle met en jeu la synthèse préalable d'une diamine secondaire possédant un substituant C₃-[P], par la séquence de la formation d'imines et sa réduction, et enfin la cyclisation avec du triéthylorthoformate pour donner le sel d'imidazolium [49-H]PF₆ dans un mélange d'isomères R/S avec un ratio de 80:20. Une recristallisation dans le méthanol permet d'obtenir le composé (S) [49-H]PF₆ avec un rendement global de 54%, précurseur d'un ligand pince de type [N]-C₂-[NHC]-C₃-[P] optiquement actif. (Schéma 1.33).¹⁴³

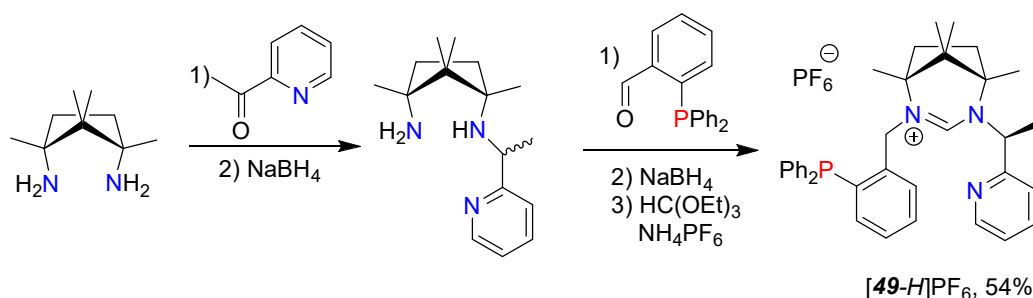


Schéma 1.33. Synthèse du sel d'imidazolium [49-H]PF₆ à partir d'une diamine optiquement active

La chimie de coordination des ligands de type [NHC]-C₃-[P] est largement dominée par le mode de coordination chélatant que l'on retrouve par exemple avec les ligands ^{R,Ph}43 en série palladium(0) (50),^{133,135} ruthénium(II) (51),¹⁴⁴ rhodium(I) ([52]BARf) et iridium(I) ([53]BARf) (Schéma 1.34),¹⁴⁵ ou en série palladium(II) 54 avec des ligands ^R46^{137,138} et ^R48 (Schéma 1.35).¹⁴¹

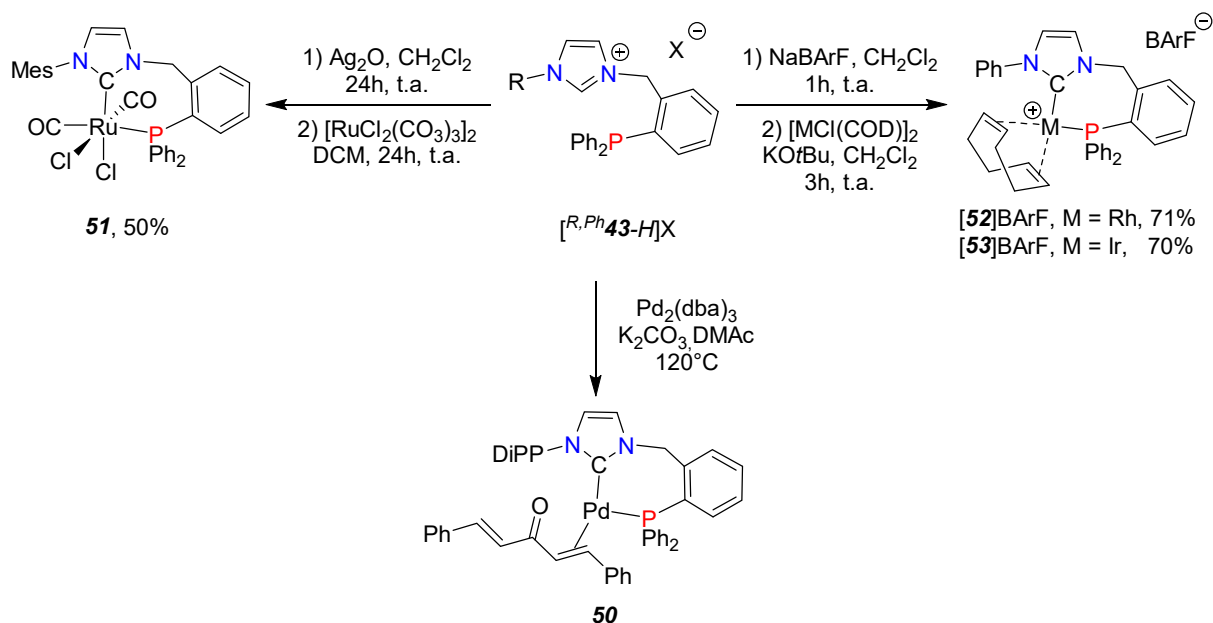


Schéma 1.34. Synthèse de complexes à ligands $R,Ph\mathbf{43}$ en mode de coordination bidente

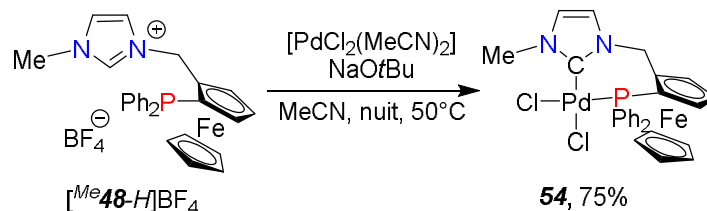


Schéma 1.35. Synthèse d'un complexe de palladium(II) à ligand $Me\mathbf{48}$ en mode de coordination bidente

Le ligand tridentate $Ph\mathbf{47}$ peut pour sa part adopter un mode de coordination de type pince dans des complexes de ruthénium(II) (**55**)¹³⁹ ou de palladium(II) (**56**) (Schéma 1.36).^{139,140} Ce mode de coordination se retrouve avec des complexes de nickel(II), de platine(II) et de rhodium(I) à ligand **49**.¹⁴³ Avec ce ligand, les complexes sont formés selon des méthodes différentes, en effet, le complexe de platine(II) est formé par pré-coordination et ajout de base, le complexe de rhodium(II) est formé grâce à la présence d'une base interne (acétylacétonate) et le complexe de nickel(II) est formé sans présence de base.

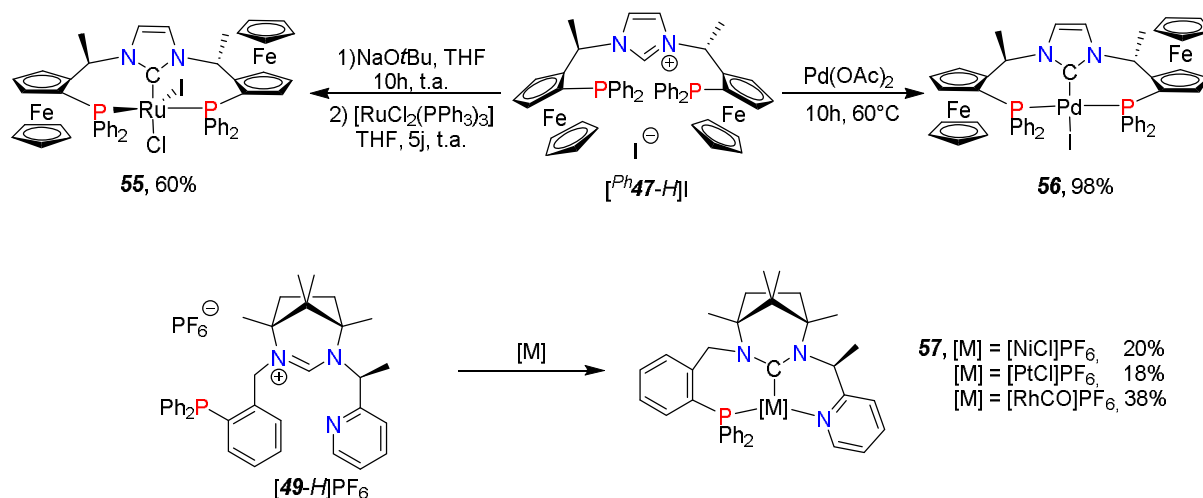


Schéma 1.36. Synthèse de complexes à ligands $Ph\mathbf{47}$ et **49** en mode de coordination de type pince

Associé au cuivre(I), ce même ligand tridenté ^{Ph}**47** adopte un mode de coordination très particulier au sein d'un complexe dinucléaire (**58**) où l'atome de carbone carbénique ponté l'unité Cu₂, chacun des bras phosphorés étant coordonné à un atome de cuivre différent (Schéma 1.37).¹⁴⁶

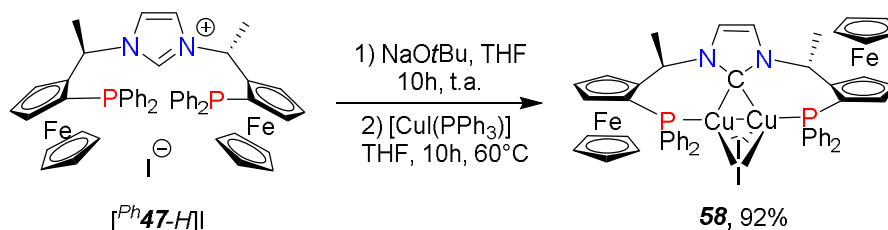


Schéma 1.37. Synthèse d'un complexe bimétallique de cuivre(I) à ligand ^{Ph}**47** en mode de coordination tridentate pontant

Le ligand **49** conduit à une chimie de coordination variée où le ligand peut avoir un mode de coordination monodente *via* la fonction carbénique dans un complexe monométallique d'or (I) ([**59**]X), ou bien pontant dans des complexes bimétalliques d'argent (I) ([**60**](PF₆)₂) et d'or (I) ([**61**](PF₆)₂) (Schéma 1.38).¹⁴³

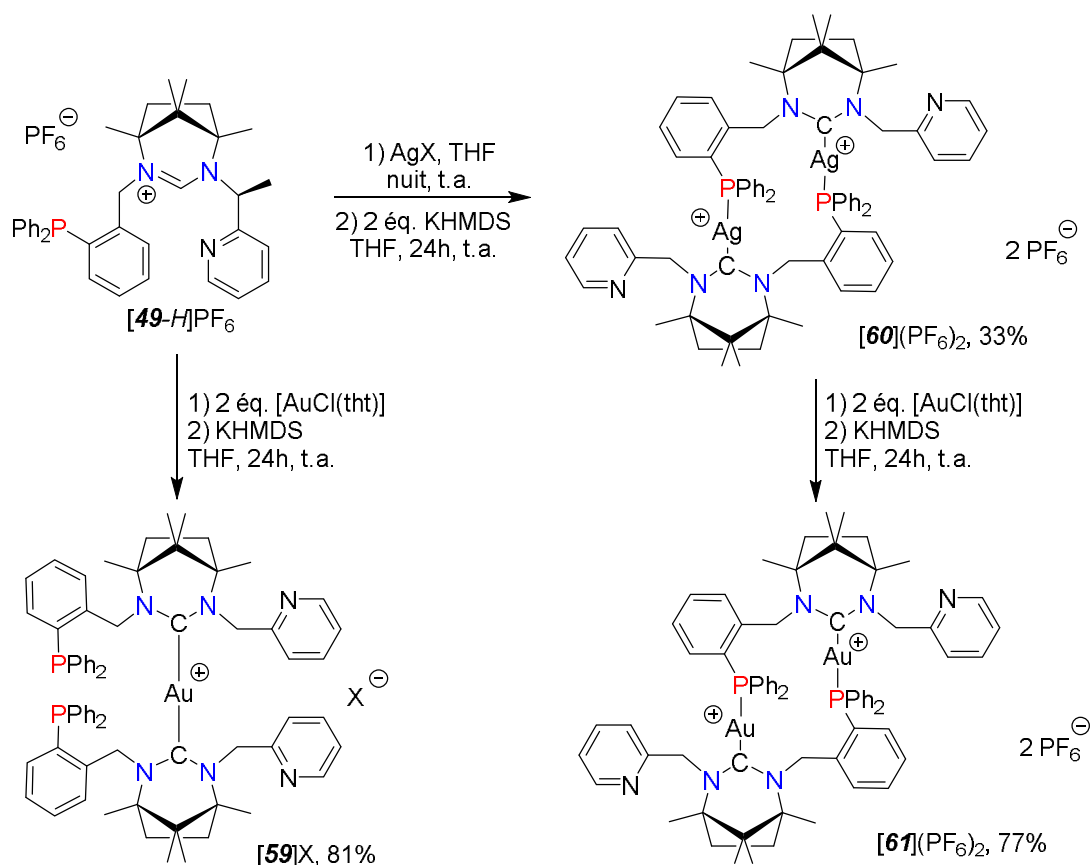


Schéma 1.38. Synthèse de complexes d'or(I) et d'argent(I) à ligand **49** en modes de coordination monodente et pontant

De nombreux complexes de palladium(II) à ligands ^R**43**,^{133,147} ^R**45**¹⁴⁷ ou ^R**46**^{141,148} chélates ont été utilisés pour la catalyse de couplage de Suzuki-Miyaura. Cela permet d'avoir une large variété d'exemples, les meilleurs résultats sont également obtenus pour le couplage entre le

4-bromotoluène et des acides arylboroniques avec un complexe de palladium allyl à ligand *DIPP* **43** (dioxane, 80°C, 0.5% cat., rdt 82-99%).

Un complexe de palladium(0) **50** (Schéma 1.34) a été engagé pour la réaction de Heck entre le 4-bromotoluène et le *n*-butylacrylate pour donner le butyl-4-méthylcinnamate avec un rendement optimisé de 99% (DMA, 140°C, 1% cat., 2 éq. K₂CO₃).¹³⁵ Le complexe de palladium(II) **54** a pour sa part été évalué pour la catalyse d'amination de bromures d'aryles (dioxane, 110°C, 0.2-2% cat., 13 exemples, rdt 58-96%).^{137,138}

Le complexe d'iridium [**53**]BARf a été envisagé pour la catalyse d'alkylation d'amines aromatiques avec des alcools, de bons rendements ont été obtenus pour différentes anilines et des alcools primaires aromatiques ou aliphatiques (diglyme, 25-50°C, 0.5-1% cat., 41 exemples, rdt 71-97%).¹⁴⁵

4) Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse des ligands de type [NHC]-C₄-[P]

Il existe un seul exemple de synthèse de précurseur de ligand de type [NHC]-C₄-[P]. Il a été synthétisé par le groupe de Min sur la base d'un squelette de type 1,1'-binaphtyle optiquement actif (Schéma 1.39).^{149,150} Cette méthode est basée sur la construction d'unité imidazole et son alkylation avec des iodures d'alkyle pour donner les produits cibles [^R**62-H**]I avec des rendements globaux de 43-54%.

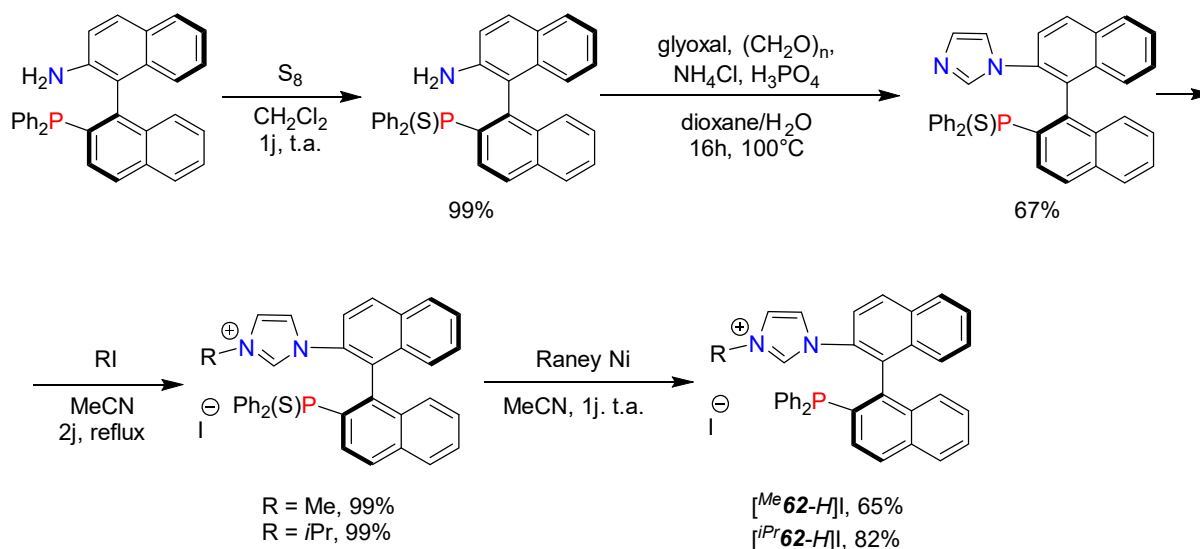


Schéma 1.39. Synthèse des sel imidazolium-phosphine [^R**62-H**]I

A partir de ces sels d'imidazolium, le ligand [NHC]-C₄-[P] a été généré de manière classique par déprotonation du sel d'imidazolium [^{Me}**62-H**]I et ensuite coordonné au palladium(II) (**63**), au rhodium(I) ([^R**64**]X)¹⁴⁹ et à l'iridium(I) ([^R**65**]X) dans un mode de coordination chélatant (Schéma 1.40).¹⁵⁰



CC(=O)c1ccccc1
 $\xrightarrow[\text{TsOH, MeOH, 2h, t.a.}]{\text{cat, Ph}_2\text{SiH}_2, \text{Tol, 24h, 20}^\circ\text{C}}$
C[C@H](O)c1ccccc1



5) Synthèse, chimie de coordination et applications en catalyse des ligands de type [NHC]-C-[P]

Dans une première voie de synthèse exploitée par Hofmann et coll. (Schéma 1.42),¹⁵¹ l'imidazole a tout d'abord été quaternisé avec ICH_2Cl pour donner un sel d'imidazolium possédant le futur lien en C_1 électrophile. L'alkylation d'un complexe phosphine secondaire/borane déprotoné par ce sel d'imidazolium permet d'obtenir des produits

imidazolium-phosphine/borane très stables vis-à-vis de l'oxydation et très facile à purifier. Le sels d'imidazolium $[^{R,tBu}66-H]I$ visés ont été éventuellement libérés par traitement avec du DABCO. Alors que le rendement global de cette synthèse pour $R = tBu$ est de 56%, dans le cas de l'imidazole aromatique ($R = Mes$) cette approche est bien moins efficace et ne donne que 15% de rendement.

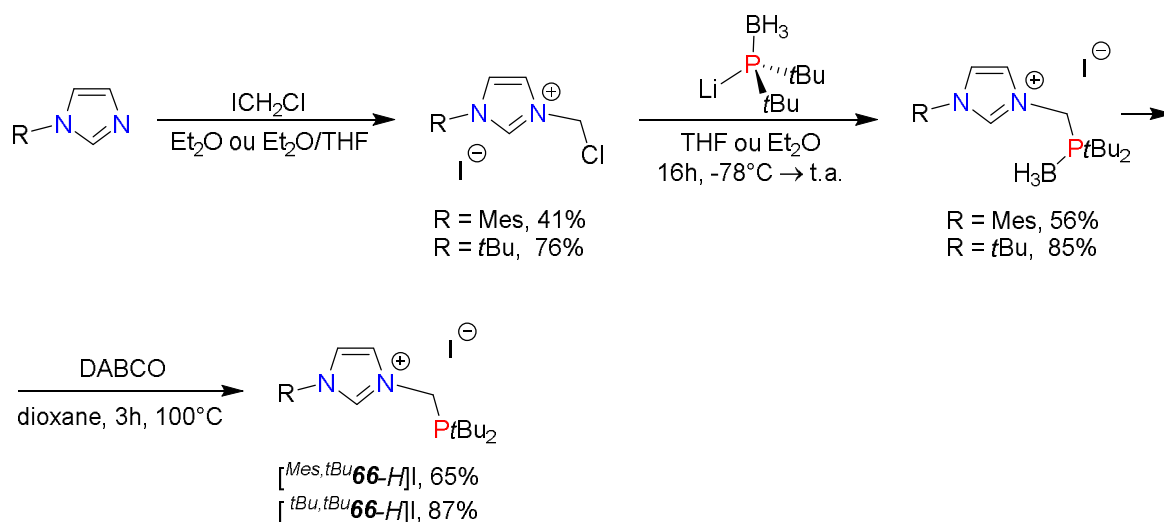


Schéma 1.42. Synthèse des sels d'imidazolium-phosphine $[^{R,tBu}66-H]I$

Cette méthode de synthèse a été étendue à des sels d'imidazolium de type $[NHC-H]^+-C-[P]^*$ à terminaison phosphine P-chirogénique optiquement actifs (Schéma 1.43).¹⁵² La chiralité a été introduite par la résolution dynamique du phosphore dérivé de la phosphine secondaire $tBu(Ph)PH$ en présence de (-)-sparteine à très basse température. A noter que l'étape de déprotection par le DABCO a été effectuée dans ce cas à température ambiante (pendant 3j) pour éviter tout problème d'épimérisation.

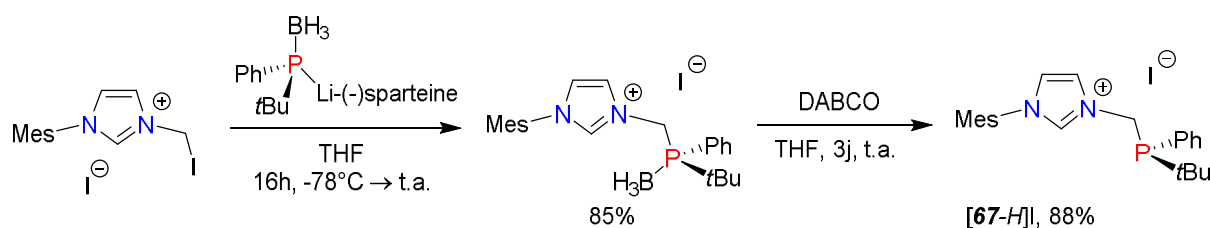


Schéma 1.43. Synthèse du pré-ligand imidazolium-phosphine $[67-H]I$

Une seconde voie pour la synthèse des pré-ligands de type $[NHC]-C-[P]$ est basée sur l'alkylation d'un imidazole substitué avec les dérivés $R_2P(O)CH_2X$ ($X = Tos^{153}$ ou Br^{154}) qui peuvent être vus comme des synthons $^+C-[P]$ (Schéma 1.44). L'unité phosphine dans ces composés est protégée par oxydation afin d'éviter l'alkylation de la phosphine dans les conditions réactionnelles drastiques de quaternisation de l'imidazole (chauffage entre 100 et 130°C pour des temps de réaction allant de 2 à 7 jours). Les sels d'imidazolium cibles $[^{R,R'}66-H]X$ ont été finalement obtenus par réduction de la terminaison oxyde de phosphine avec le trichlorosilane. Les rendements globaux de cette synthèse multi-étapes compris entre 44 et 73% (Tableau 1.6).

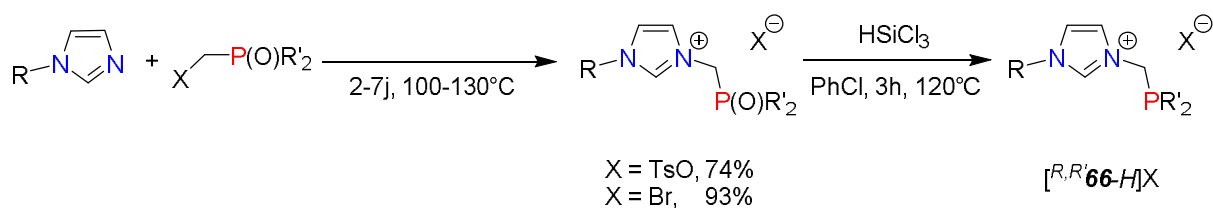


Schéma 1.44. Synthèse des pré-ligands imidazolium-phosphine $[\text{R}, \text{R}'\text{-66-H}]\text{X}$

R	R'	X	Rdt étape 2	Rdt global (%)
<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	TsO	60	44
Mes	<i>t</i> Bu	TsO	94	70
Me	Ph	Br	78	73

Tableau 1.6. Rendement de la synthèse de pré-ligands imidazolium-phosphine $[\text{R}, \text{R}'\text{-66-H}]\text{X}$

Une limitation de cette synthèse réside dans l'accessibilité des oxydes de phosphine pré-requis dont la synthèse procède avec des rendements globaux moyens (27% pour R = Ph, X = Br; 34% pour R = *t*Bu, X = TsO) (Schéma 1.45).^{153,155-157}

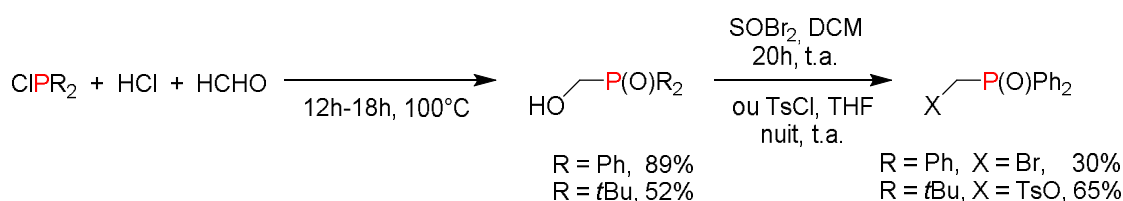


Schéma 1.45. Synthèse des électrophiles avec le fragment phosphine oxyde pendent

Une approche similaire a été utilisée par Rieger et coll. pour en fait préparer le précurseur d'un ligand de type pince $[\text{P}]\text{-C-}[\text{NHC}]\text{-C-}[\text{P}]$ (Schéma 1.46).¹⁵⁸ L'installation de deux bras C- $[\text{P}(\text{O})]$ est fait en séquence de substitution nucléophile du tosylate de $\text{TsOCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ avec le benzimidazole en présence de K_2CO_3 et la quaternisation du benzimidazole ainsi substitué par une seconde unité $\text{TsOCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$. La réduction des terminaisons en oxyde de phosphine vers le sel de benzimidazolium cible n'a pas été sélective en utilisant des méthodes classiques et a requis l'emploi du système $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4/\text{PHMS}$. Cette réaction a également conduit à la réduction de la partie benzimidazolium en dérivé benzimidazoline, qui est transformé en sel benzimidazolium cible $[\text{68-H}]\text{PF}_6$ par une abstraction d'hydrure avec le cation trityle. Alors que le rendement global de cette approche synthétique est assez bon (64%), sa généralisation pour les dérivés dialkylphosphines peut être problématique en vue du grand effort d'optimisation pour l'étape de réduction des phosphine oxydes.

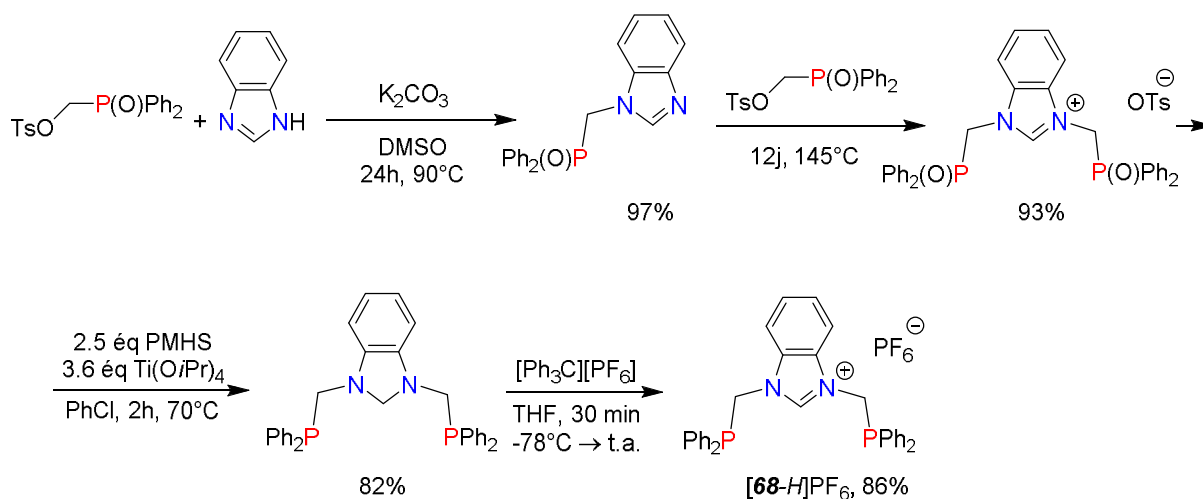


Schéma 1.46. Synthèse du sel phosphine-imidazolium-phosphine **[68-H]PF₆**

Les ligands R,R' **66** peuvent avoir deux modes de coordination différents, ils peuvent être chélatants ou pontants bidentes. Le ligand R,R' **66** adopte le plus souvent un mode de coordination chélatant classique par l'atome de carbone carbénique et la terminaison phosphine (Schéma 1.47) dans des complexes d'iridium(I) (**[69]PF₆**),¹⁵⁴ de palladium(II) (**[^R70]BF₄**),¹⁵⁹ de rhodium(I) (**[71]Br**)^{152,160} ou de ruthénium(II) (**72**).¹⁵³

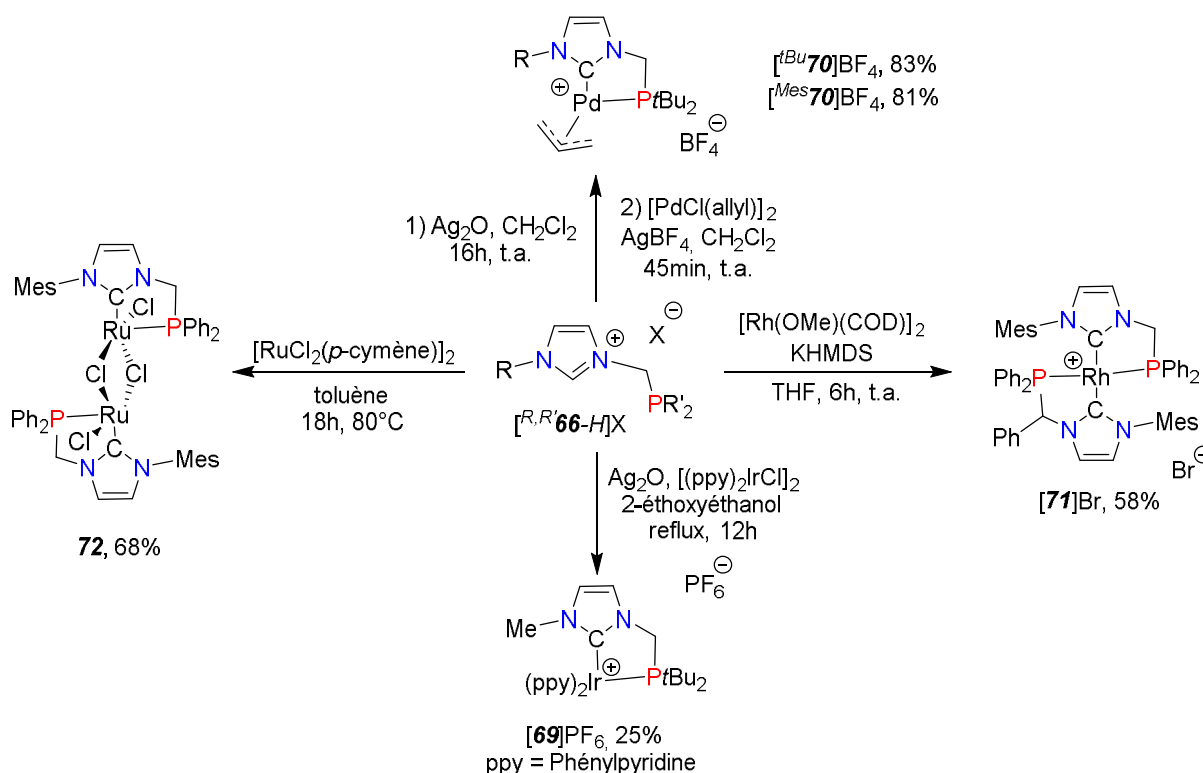


Schéma 1.47. Complexes à ligands R,R' **66** en mode de coordination bidente

D'une manière assez spécifique, le ligand $^{iPr,Ph}\mathbf{66}$ peut former un complexe d'iridium ($[\mathbf{73}]\text{PF}_6$) avec un mode de coordination chélatant où le carbène NHC est coordonné sur la position anormale (Schéma 1.48).¹⁶¹

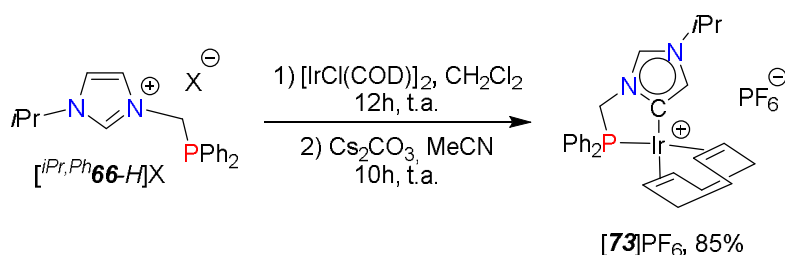


Schéma 1.48. Complexe d'iridium $[\mathbf{73}]\text{PF}_6$ à ligand $^{iPr,Ph}\mathbf{66}$ en mode de coordination chélatant phosphine-carbène anormal

Ces ligands $^{R,tBu}\mathbf{66}$ peuvent également adopter un mode de coordination pontant bidente dans le cas des complexes biméalliques ($\mathbf{74}$) et tétraméalliques ($\mathbf{75}$) d'argent (I) (Schéma 1.49).¹⁵¹

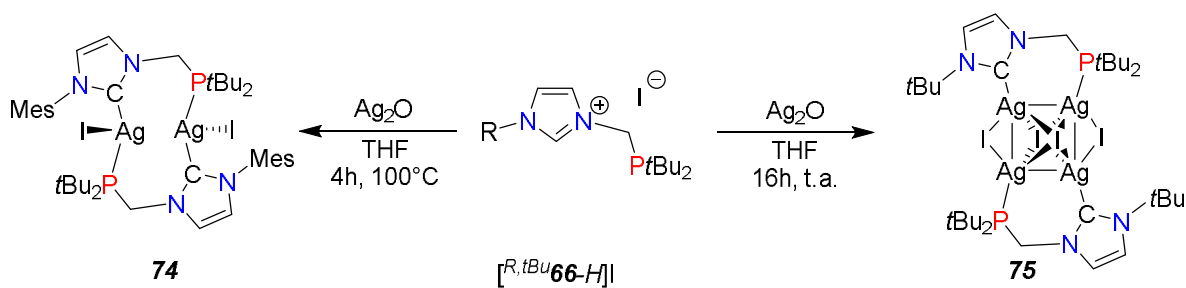


Schéma 1.49. Complexes d'argent(I) à ligands $^{R,tBu}\mathbf{66}$ en mode de coordination pontant

Grâce au ligand $\mathbf{68}$, on peut synthétiser des complexes de rhodium(I) ($^R\mathbf{76}$) et de palladium(II) ($[\mathbf{77}]\text{PF}_6$) avec un mode de coordination de type pince (Schéma 1.50).¹⁵⁸ Le complexe de rhodium est formé grâce à la présence du groupement méthoxy comme base interne pour donner un mélange de complexes de rhodium(I), ce mélange est simplifié par hydrogénation du COD pour donner les complexes $^R\mathbf{76}$ avec de bons rendements. Le complexe de palladium $[\mathbf{77}]\text{PF}_6$ est formé par simple réaction entre le sel d'imidazolium et le précurseur métallique sans ajout de base.

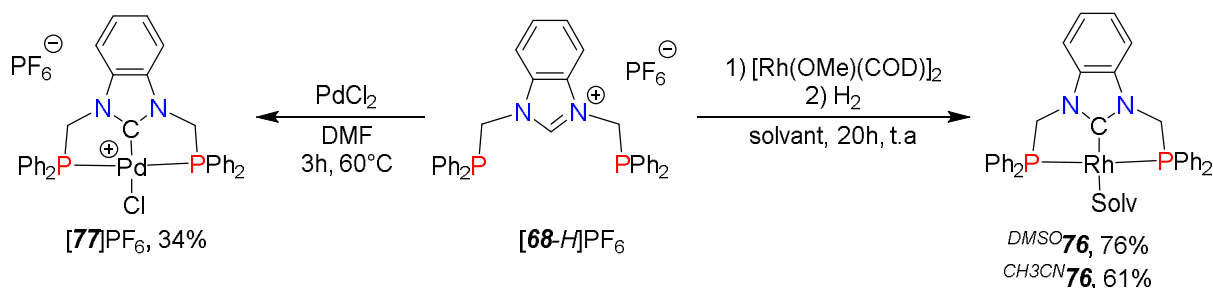


Schéma 1.50. Complexes de rhodium(I) et de palladium(II) à ligand $\mathbf{68}$ en mode de coordination de type pince

Des complexes ditopiques de ruthénium avec l'argent(I) ($[\mathbf{78}]\text{AgBr}_2$),^{157,162} l'or(I) ($\mathbf{79}$)¹⁵⁷ et le palladium ($\mathbf{80}$)¹⁶² ont été synthétisés par le groupe de Baratta grâce au ligand $^{Mes,Ph}\mathbf{66}$ (Schéma 1.51). Tout d'abord, on forme le complexe de ruthénium(II) $\mathbf{78}$ par substitution de

PPh₃ et formation du carbène grâce à l'acétate qui joue le rôle de base interne puis l'ajout d'un autre équivalent de ligand va entraîner la substitution de PPh₃ et la coordination de ce second ligand avec un mode chélatant également. Mais cette fois, le carbène est en position 4, dite "anormale" pour des raisons stériques. L'ajout d'Ag₂O va permettre la formation du complexe ditopique ruthénium/argent **[80]**AgBr₂ qui va pouvoir donner, par transmétallation, d'autres complexes ditopiques **81** et **82** avec de bons rendements.

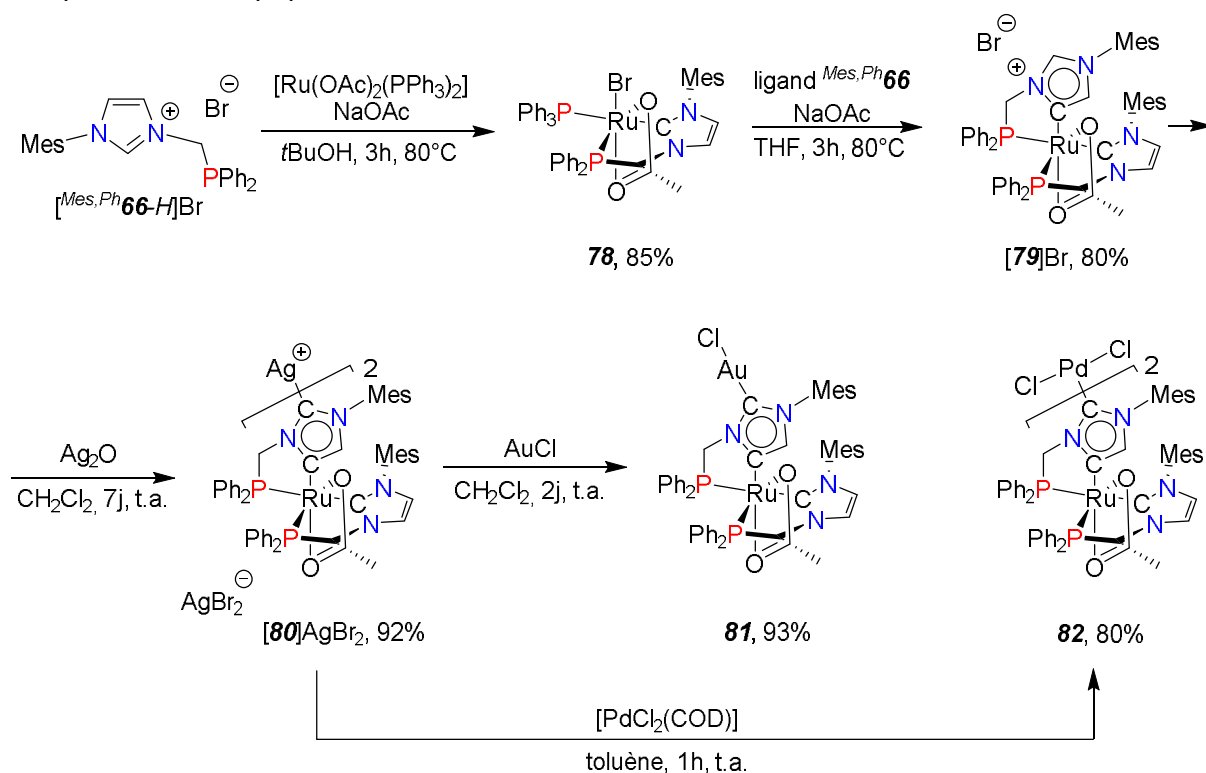


Schéma 1.51. Synthèse de complexes bimétalliques à ligand *Mes,Ph* **66**

Pour terminer cette section relative aux complexes de métaux de transition à ligands [NHC]-C-[P], il faut souligner qu'il existe quelques complexes pour lesquels le ligand [NHC]-C-[P] est en fait généré dans la sphère de coordination du métal, à partir de précurseurs autres des sels d'imidazolium-phosphine ou de benzimidazolium-phosphine.

Il en est ainsi du ligand benzimidazole-phosphine **^R83** (Schéma 1.52) ¹⁶³ qui va formellement se tautomériser par une migration de proton pour donner le ligand benzimidazolylidène-phosphine correspondant par coordination au rhodium(I) **84** ¹⁶⁴ ou au ruthénium(I) **85** (Schéma 1.53).¹⁶³

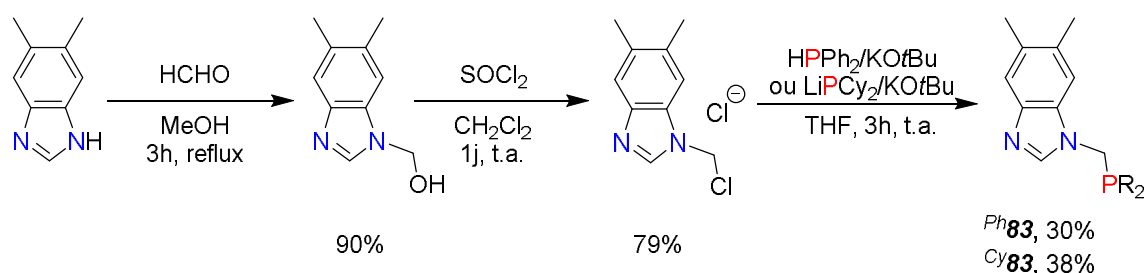


Schéma 1.52. Synthèse du benzimidazole-phosphine **^R81**

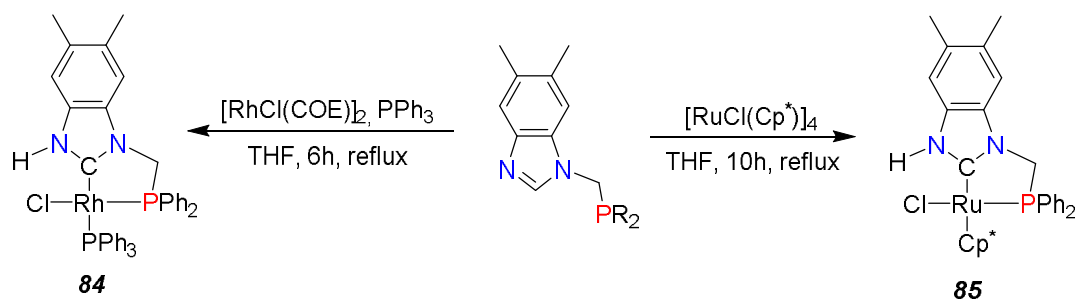


Schéma 1.53. Synthèse de complexes de ruthénium(II) et de rhodium(I) par tautomérisation du composé ^{Ph}**81**

La préparation d'une deuxième classe de complexes [NHC]-C-[P] sans utilisation des sels imidazolium-phosphine correspondants concerne une double activation C–H dans les composés périmidine-diphosphines ^R**86**, facilement accessibles à partir de la diamine, dans la sphère de coordination d'un métal de transition (Schéma 1.54).^{165–167}

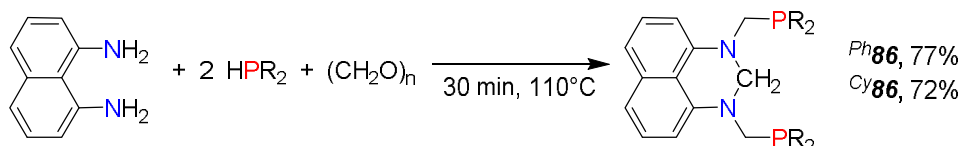


Schéma 1.54. Synthèse du ligand ^R**84**

Cette approche conduit à la formation efficace des complexes d'iridium(III) (**87**), de rhodium(I) (**88**),¹⁶⁵ de ruthénium(III) ([**89**]⁺X[−])¹⁶⁶ ou d'osmium(II) (**90**)¹⁶⁷ à ligands pince [P]-C-[NHC]-C-[P] à cœur dihydropérimidinylidène (Schéma 1.55).

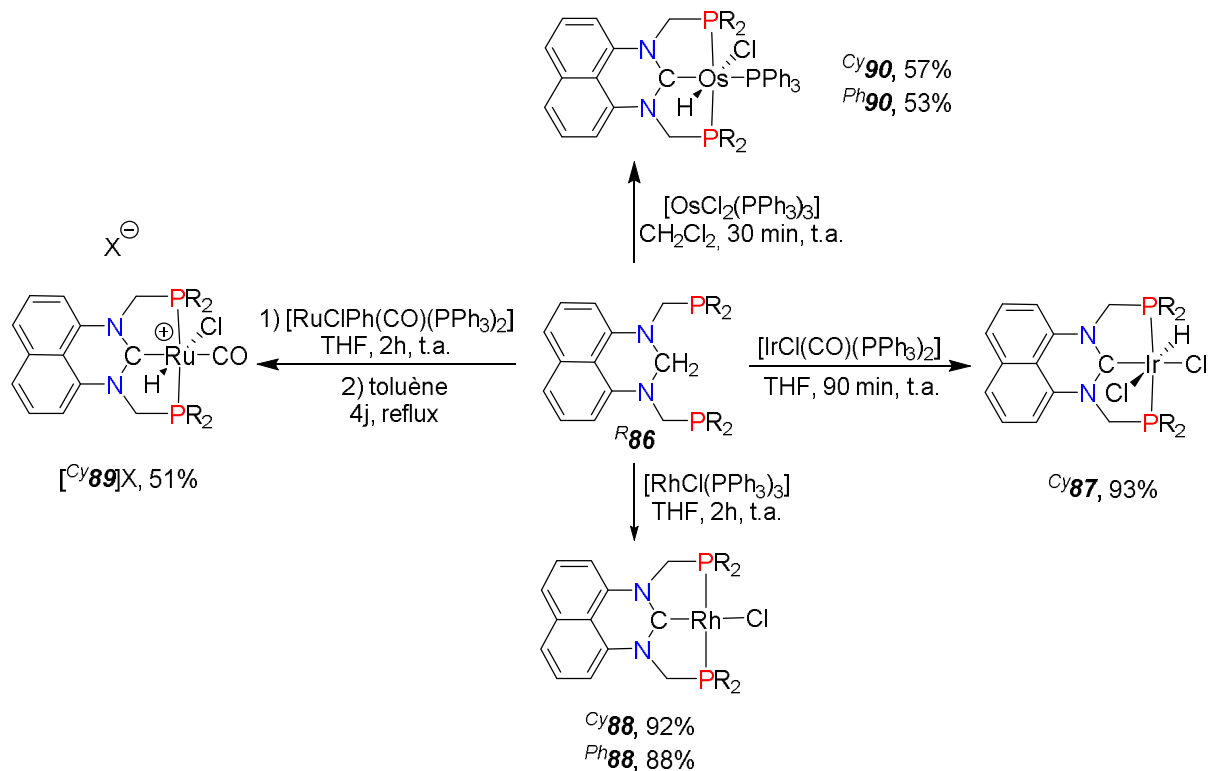


Schéma 1.55. Synthèse de complexes obtenus par double activation C-H depuis le précurseur de NHC ^R**86**

Par la même stratégie, des complexes ditopiques ont été développés par le groupe de Gade en remplaçant le squelette 1,8-diaminonaphtalène par un fragment 3,4,9,10-tétraaminopérylène ***R*91** (Schéma 1.56).¹⁶⁸ Ceci permet d'obtenir un complexe bimétallique de rhodium(I) (***R*92**) possédant une luminescence avec une émission entre 522 et 524 nm et un rendement quantique de 7%.

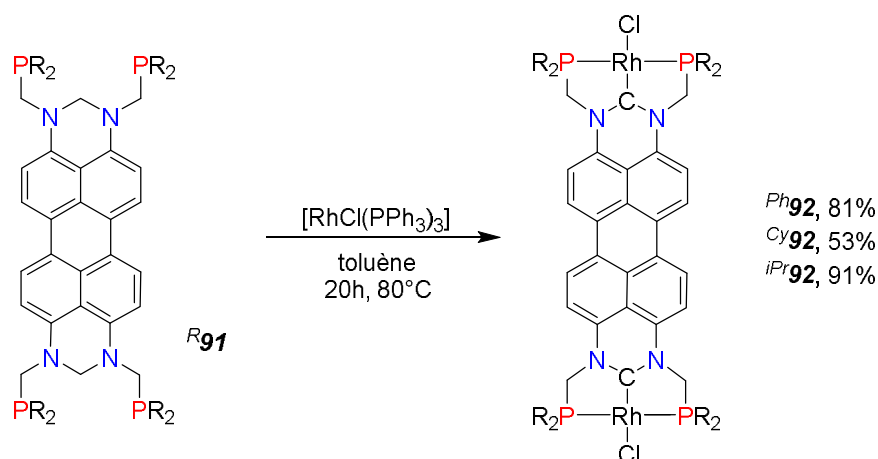


Schéma 1.56. Synthèse du complexe de rhodium(I) **92** à ligand pince phosphine-NHC-phosphine ditopique

Les propriétés catalytiques de quelques-uns des complexes incorporant un ou plusieurs ligands **[NHC]-C-[P]** ont été évalués.

Des complexes de palladium(II) à ligands *R,R'* **66** avec un mode coordination bidente ont été évalués pour le couplage de Heck.¹⁶⁹ entre des bromures d'aryles et des acrylates (NMP, 120°C, 0.5% cat., 4 exemples, rdt 17-100%). Le complexe de rhodium ^{CH₃CN} **76** a été utilisé en hydroboration du phénylacétylène avec le pinacolborane,¹⁵⁸ pour donner le *E*-vinylboranate (THF, t.a., 2% cat., rdt (GC) 88%).

Le complexe ditopique palladium/ruthénium **82** (Schéma 1.51) a récemment été considéré en catalyse tandem couplage croisé de Suzuki-Miyaura/hydrogénation par transfert de bromoarylcétones et d'acides boroniques pour donner les alcools correspondants avec d'excellents rendement et sélectivité (toluène, 100°C, 0.5% cat., 7 exemples, rdt 93-98%).¹⁶²

Le résultat le plus spectaculaire a sans doute été obtenu par Hoffman et coll. à partir de leur ligand **[NHC]-C-[P]* 67** (Schéma 1.43) en hydrogénation énantiosélective de l' α -acétamidoacrylate de méthyle en présence du complexe (COD)Rh{**[NHC]-C-[P]***}⁺ (Schéma 1.57) qui rivalise en terme d'activité et énantiosélectivité avec les meilleurs systèmes connus à ce jour pour ce type de catalyse asymétrique (Tableau 1.7).¹⁵²

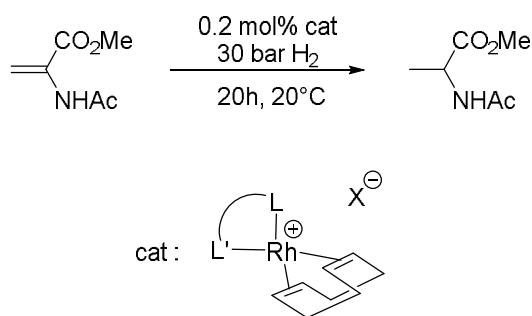


Schéma 1.57. Catalyse d'hydrogénation énantiosélective par un complexe de rhodium(I)

Ligand				
e.e. (%)	99.9 ¹⁵²	99.9 ¹⁷⁰	98 ¹⁷¹	>99 ²⁷

Tableau 1.7. Tableau de comparaison de différents ligands pour la catalyse d'hydrogénation énantiosélective

V. Conclusion

Le challenge dans la préparation des ligands **[NHC]-C_n-[P]** réside dans la synthèse de leurs précurseurs, des sels d'imidazolium **[NHC-H]⁺-C_n-[P]**. Cette synthèse, quel que soit le nombre d'atomes de carbone entre le cycle azoté et la phosphine, peut se résumer à trois voies de synthèse différentes (Schéma 1.58). Celles-ci consistent en : a) la quaternisation d'un imidazole substitué par une chaîne alkyl et la phosphination de cette dernière, b) la quaternisation d'un imidazole substitué par une chaîne alkyl possédant une fonction phosphine terminale et c) l'alkylation de l'imidazole par un bras phosphoré puis l'alkylation de ce composé, permettant éventuellement d'accéder à des précurseurs du type **[P]-C_n-[NHC-H]⁺-C_n-[P]**.

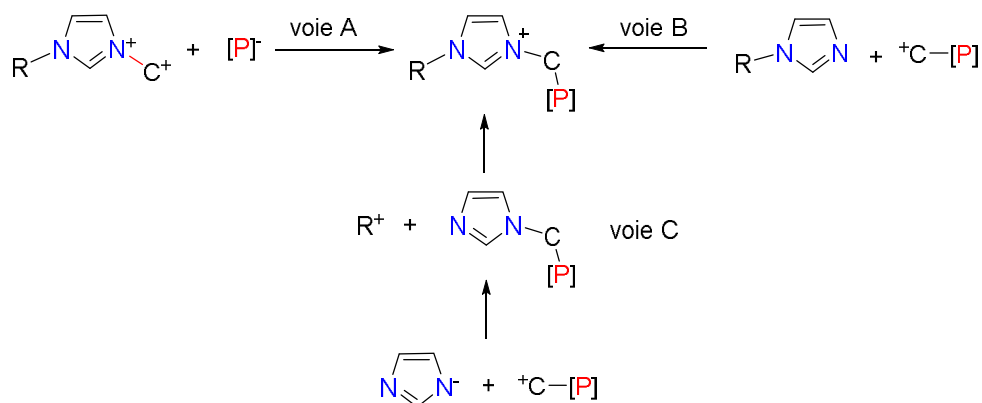


Schéma 1.58. Voies de synthèse des composés imidazolium-phosphine

Les complexes incorporant les ligands $[\text{NHC}]\text{-C}_n\text{-[P]}$ sont généralement synthétisés par des voies applicables aux dérivés NHCs classiques : 1) pré-coordination de la partie phosphine de $[\text{NHC-H}]^+\text{-C}_n\text{-[P]}$ suivie par la déprotonation du sel d'imidazolium avec le ligand anionique jouant le rôle de base interne ; 2) déprotonation du sel d'imidazolium $[\text{NHC-H}]^+\text{-C}_n\text{-[P]}$ avec une base externe pour donner le NHC stable suivie par la complexation du précurseur métallique ; 3) transmétallation à partir du complexe d'argent obtenu par le traitement de $[\text{NHC-H}]^+\text{-C}_n\text{-[P]}$ avec Ag_2O et 4) pré-coordination de la partie phosphine de $[\text{NHC-H}]^+\text{-C}_n\text{-[P]}$ suivie par la déprotonation par ajout de base externe (Schéma 1.59).

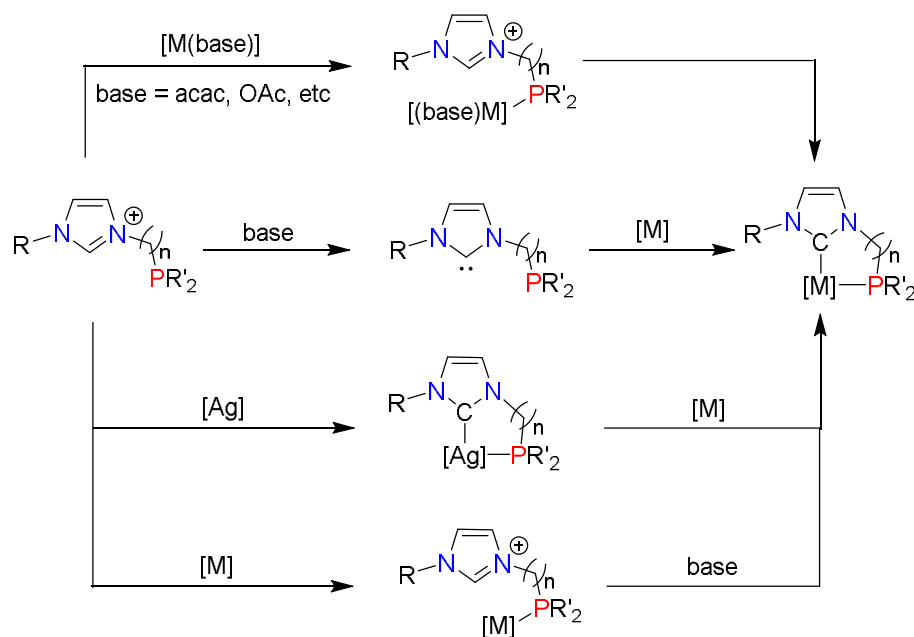


Schéma 1.59. Méthodes de synthèse d'un complexe métallique à ligand $[\text{NHC}]\text{-C}_n\text{-[P]}$

Cette gamme de complexes a pu être utilisée dans de nombreux systèmes catalytiques, comme la catalyse de couplage croisé par des complexes de palladium qui est un exemple parmi tant d'autres. Les résultats obtenus dans ces systèmes sont généralement bons mais ils ne sont pas compétitifs par rapport aux meilleurs systèmes connus. Seuls des complexes à ligands phosphine-NHC de type $[\text{NHC}]\text{-C}_1\text{-[P]}$, formant donc un métallacycle à 5 atomes, ont pu donner des résultats excellents, parfois même en catalyse asymétrique comme on a pu voir précédemment dans le Schéma 1.57, page 44 pour l'hydrogénation énantiosélective de l' α -acétamidoacrylate de méthyle avec un complexe de rhodium(I).

Etant donné que les méthodes de synthèse décrites dans la littérature pour ces ligands sont généralement multi-étapes et/ou avec un rendement modeste, il serait alors intéressant de développer une autre méthode de synthèse de ces précurseurs qui serait facile, peu coûteuse et modulable afin de pouvoir synthétiser rapidement une large bibliothèque de complexes à ligands NHC-phosphine possiblement efficaces en catalyse.

VI. Bibliographie

- (1) Pinault, N.; Bruce, D. W. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241* (1–2), 1–25.
- (2) Barbaro, P.; Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Parisel, S. L. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (21–24), 2131–2150.
- (3) Grabulosa, A.; Granell, J.; Muller, G. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (1–2), 25–90.
- (4) Clarke, M. L.; Frew, J. J. R. In *Organometallic Chemistry*; Fairlamb, I. J. S., Lynam, J. M., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009, 35, 19–46.
- (5) García-Álvarez, J.; García-Garrido, S. E.; Cadierno, V. J. *Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 792–808.
- (6) Misal Castro, L. C.; Li, H.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *Green Chem* **2015**, *17* (4), 2283–2303.
- (7) Osborn, J. A.; Wilkinson, G.; Mrowca, J. J. In *Inorganic Syntheses*; Muetterties, E. L., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 1967, 10, 67–71.
- (8) Bischoff, S.; Kant, M. *Catal. Today* **2001**, *66* (2–4), 183–189.
- (9) Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (48), 12492–12496.
- (10) Littke, A. F.; Fu, G. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (22), 4176–4211.
- (11) Martin, R.; Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (11), 1461–1473.
- (12) Surry, D. S.; Buchwald, S. L. *Chem Sci* **2011**, *2* (1), 27–50.
- (13) Maiti, D.; Fors, B. P.; Henderson, J. L.; Nakamura, Y.; Buchwald, S. L. *Chem Sci* **2011**, *2* (1), 57–68.
- (14) Old, D. W.; Wolfe, J. P.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (37), 9722–9723.
- (15) Baechler, R. D.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (10), 3090–3093.
- (16) Knowles, W. S.; Sabacky, M. J. *Chem. Commun. Lond.* 1968, 22, 1445–1446.
- (17) Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Vineyard, B. D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1, 10–11.
- (18) de Vries, A. H. M.; Meetsma, A.; Feringa, B. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35* (20), 2374–2376.
- (19) Teichert, J.; Feringa, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (14), 2486–2528.
- (20) Dang, T. P.; Kagan, H. B. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 10, 481–481.
- (21) Vineyard, B. D.; Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Bachman, G. L.; Weinkauff, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (18), 5946–5952.
- (22) Masato, K.; Tokunaga, M.; Ohkuma, T.; Noyori, R. *Org. Synth.* **1993**, *71*, 1.
- (23) Adamczyk, M.; Akireddy, S. R.; Reddy, R. E. *Org. Lett.* **2001**, *3* (20), 3157–3159.
- (24) Ikemoto, T.; Nagata, T.; Yamano, M.; Ito, T.; Mizuno, Y.; Tomimatsu, K. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45* (41), 7757–7760.
- (25) Etayo, P.; Vidal-Ferran, A. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (2), 728–754.
- (26) Xie, J.-H.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (3), 1713–1760.
- (27) Hoge, G.; Wu, H.-P.; Kissel, W. S.; Pflum, D. A.; Greene, D. J.; Bao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (19), 5966–5967.
- (28) Curran, D. P.; Solov'yev, A.; Makhoulouf Brahmī, M.; Fensterbank, L.; Malacria, M.; Lacôte, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (44), 10294–10317.
- (29) Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (39), 6940–6952.
- (30) Kirmse, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (47), 8798–8801.
- (31) Tapu, D.; Dixon, D. A.; Roe, C. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3385–3407.
- (32) Siemeling, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (22), 3523–3536.
- (33) Royo, B.; Peris, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (9), 1309–1318.
- (34) Ingleson, M. J.; Layfield, R. A. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (30), 3579–3589.

- (35) Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. *B. Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3561–3598.
- (36) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3445–3478.
- (37) Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7* (2), 141–142.
- (38) Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12* (3), P42–P43.
- (39) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358* (1–3), 185–213.
- (40) Lappert, M. F.; Rowe, R. S. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 267–292.
- (41) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24–25), 5467–5473.
- (42) Cetinkaya, B.; Dixneuf, P.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, *16*, 1827–1833.
- (43) Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (1), 361–363.
- (44) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Laponnaz, S.; César, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (4), 2705–2733.
- (45) Biju, A. T.; Kuhl, N.; Glorius, F. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (11), 1182–1195.
- (46) Mercks, L.; Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (6), 1903–1912.
- (47) Kumar, A.; Ghosh, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (25), 3955–3969.
- (48) Wang, F.; Liu, L.; Wang, W.; Li, S.; Shi, M. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (9–10), 804–853.
- (49) Boyarskiy, V. P.; Luzyanin, K. V.; Kukushkin, V. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (17–18), 2029–2056.
- (50) Valente, C.; Çalimsiz, S.; Hoi, K. H.; Mallik, D.; Sayah, M.; Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (14), 3314–3332.
- (51) Tornatzky, J.; Kannenberg, A.; Blechert, S. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (27), 8215–8225.
- (52) Fortman, G. C.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (10), 5151–5169.
- (53) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (3), 1746–1787.
- (54) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3612–3676.
- (55) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (17), 3122–3172.
- (56) Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34* (21), 2371–2374.
- (57) Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40* (12), 2247–2250.
- (58) Organ, M. G.; Çalimsiz, S.; Sayah, M.; Hoi, K. H.; Lough, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (13), 2383–2387.
- (59) Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1776–1782.
- (60) Enders, D.; Gielen, H.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H. *Chem. Ber.* **1996**, *129* (12), 1483–1488.
- (61) Perry, M. C.; Burgess, K. *Tetrahedron Asymmetry* **2003**, *14* (8), 951–961.
- (62) Gade, L. H.; César, V.; Bellemin-Laponnaz, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (8), 1014–1017.
- (63) Würtz, S.; Lohre, C.; Fröhlich, R.; Bergander, K.; Glorius, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (24), 8344–8345.
- (64) Seiders, T. J.; Ward, D. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2001**, *3* (20), 3225–3228.
- (65) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77* (3), 313–348.
- (66) Fey, N.; Orpen, A. G.; Harvey, J. N. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (5–6), 704–722.
- (67) Huang, J.; Schanz, H.-J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics* **1999**, *18* (12), 2370–2375.
- (68) Hillier, A. C.; Sommer, W. J.; Yong, B. S.; Petersen, J. L.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2003**, *22* (21), 4322–4326.

- (69) Poater, A.; Cosenza, B.; Correa, A.; Giudice, S.; Ragone, F.; Scarano, V.; Cavallo, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009 (13), 1759–1766.
- (70) Zhang, Y. *Backbone decoration of imidazol-2-ylideneligands with amino groups and their application in palladium catalyzed arylation amination reaction*; 2015.
- (71) Zhang, Y.; César, V.; Storch, G.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (25), 6482–6486.
- (72) César, V.; Zhang, Y.; Kośnik, W.; Zieliński, A.; Rajkiewicz, A. A.; Ruamps, M.; Bastin, S.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Grela, K. *Chem. - Eur. J.* **2017**, 23 (8), 1950–1955.
- (73) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbaï, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, 100 (1), 39–92.
- (74) Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251 (5–6), 874–883.
- (75) Jacobsen, H.; Correa, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691 (21), 4350–4358.
- (76) Orpen, A. G.; Connelly, N. G. *Organometallics* **1990**, 9 (4), 1206–1210.
- (77) Tossell, J. A.; Moore, J. H.; Giordan, J. C. *Inorg. Chem.* **1985**, 24 (7), 1100–1103.
- (78) Marynick, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106 (14), 4064–4065.
- (79) Xiao, S.; Trogler, W. C.; Ellis, D. E.; Berkovitch-Yellin, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105 (24), 7033–7037.
- (80) Astruc, D. *Chimie organométallique*; 2000; Vol. EDP Science, Les Ulis.
- (81) Tolman, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92 (10), 2956–2965.
- (82) Nelson, D. J.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (16), 6723–6753.
- (83) Öfele, K.; Herrmann, W. A.; Mihalios, D.; Elison, M.; Herdtweck, E.; Scherer, W.; Mink, J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459 (1–2), 177–184.
- (84) Herrmann, W. A.; Goossen, L. J.; Artus, G. R. J.; Köcher, C. *Organometallics* **1997**, 16 (11), 2472–2477.
- (85) Chianese, A. R.; Li, X.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2003**, 22 (8), 1663–1667.
- (86) Dorta, R.; Stevens, E. D.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (35), 10490–10491.
- (87) Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (8), 2485–2495.
- (88) Benhamou, L.; Vujkovic, N.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2010**, 29 (11), 2616–2630.
- (89) Braun, M.; Frank, W.; Ganter, C. *Organometallics* **2012**, 31 (5), 1927–1934.
- (90) Kuhl, O. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249 (5–6), 693–704.
- (91) Blake, G. A.; Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2012**, 31 (8), 3373–3378.
- (92) Ruamps, M.; Lugan, N.; César, V. *Organometallics* **2017**, 36 (5), 1049–1055.
- (93) Gaillard, S.; Renaud, J.-L. *Dalton Trans.* **2013**, 42 (20), 7255–7270.
- (94) Brown, C. C.; Rominger, F.; Limbach, M.; Hofmann, P. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (21), 10126–10140.
- (95) Marchenko, A. P.; Koidan, H. N.; Huryeva, A. N.; Zarudnitskii, E. V.; Yurchenko, A. A.; Kostyuk, A. N. *J. Org. Chem.* **2010**, 75 (21), 7141–7145.
- (96) Marchenko, A. P.; Koidan, H. N.; Pervak, I. I.; Huryeva, A. N.; Zarudnitskii, E. V.; Tolmachev, A. A.; Kostyuk, A. N. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53 (5), 494–496.
- (97) Marchenko, A. P.; Koidan, H. N.; Huryeva, A. N.; Pervak, I. I.; Shishkina, S. V.; Shishkin, O. V.; Kostyuk, A. N. *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2012 (21), 4018–4033.
- (98) Nägele, P.; Herrlich (née Blumbach), U.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Organometallics* **2013**, 32 (1), 181–191.
- (99) Ai, P.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Organometallics* **2015**, 34 (16), 4109–4116.

- (100) Ai, P.; Mauro, M.; De Cola, L.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (10), 3338–3341.
- (101) Ai, P.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Dalton Trans* **2016**, *45* (11), 4771–4779.
- (102) Marchenko, A. P.; Koidan, H. N.; Hurieva, A. N.; Gutov, O. V.; Kostyuk, A. N.; Tubaro, C.; Lollo, S.; Lanza, A.; Nestola, F.; Biffis, A. *Organometallics* **2013**, *32* (2), 718–721.
- (103) Marchenko, A.; Koidan, G.; Hurieva, A.; Vlasenko, Y.; Kostyuk, A.; Lenarda, A.; Biffis, A.; Tubaro, C.; Baron, M.; Graiff, C.; Nestola, F. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *829*, 71–78.
- (104) Ai, P.; Gourlaouen, C.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (3), 1219–1229.
- (105) Ai, P.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P.; Monakhov, K. Y. *Chem Commun* **2014**, *50* (1), 103–105.
- (106) Ai, P.; Mauro, M.; Gourlaouen, C.; Carrara, S.; De Cola, L.; Tobon, Y.; Giovanella, U.; Botta, C.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (17), 8527–8542.
- (107) Kühnel, E.; Shishkov, I. V.; Rominger, F.; Oeser, T.; Hofmann, P. *Organometallics* **2012**, *31* (22), 8000–8011.
- (108) Yang, C.; Lee, H. M.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2001**, *3* (10), 1511–1514.
- (109) Lee, H. M.; Zeng, J. Y.; Hu, C.-H.; Lee, M.-T. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (21), 6822–6829.
- (110) Field, L. D.; Messerle, B. A.; Vuong, K. Q.; Turner, P. *Organometallics* **2005**, *24* (17), 4241–4250.
- (111) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C.; Pape, T. *Organometallics* **2006**, *25* (25), 5927–5936.
- (112) Wolf, J.; Labande, A.; Daran, J.-C.; Poli, R. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691* (3), 433–443.
- (113) Wolf, J.; Labande, A.; Natella, M.; Daran, J.-C.; Poli, R. *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**, *259* (1–2), 205–212.
- (114) Wolf, J.; Labande, A.; Daran, J.; Poli, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008* (19), 3024–3030.
- (115) Tsoureas, N.; Danopoulos, A. A.; Tulloch, A. A. D.; Light, M. E. *Organometallics* **2003**, *22* (23), 4750–4758.
- (116) Herrmann, W. A.; Köcher, C.; Gooßen, L. J.; Artus, G. R. J. *Chem. - Eur. J.* **1996**, *2* (12), 1627–1636.
- (117) Willms, H.; Frank, W.; Ganter, C. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14* (9), 2719–2729.
- (118) Wheaton, C. A.; Bow, J.-P. J.; Stradiotto, M. *Organometallics* **2013**, *32* (21), 6148–6161.
- (119) Shaw, B. K.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D. *Organometallics* **2012**, *31* (3), 783–786.
- (120) Rull, S. G.; Rama, R. J.; Álvarez, E.; Fructos, M. R.; Belderrain, T. R.; Nicasio, M. C. *Dalton Trans* **2017**, *46*, 7603–7611.
- (121) Rull, S. G.; Álvarez, E.; Fructos, M. R.; Belderrain, T. R.; Pérez, P. J. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23* (32), 7667–7671.
- (122) Lee, C.-C.; Ke, W.-C.; Chan, K.-T.; Lai, C.-L.; Hu, C.-H.; Lee, H. M. *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13* (2), 582–591.
- (123) Lee, H. M.; Chiu, P. L.; Zeng, J. Y. *Inorganica Chim. Acta* **2004**, *357* (14), 4313–4321.
- (124) Lee, J.-Y.; Shen, J.-S.; Tzeng, R.-J.; Lu, I.-C.; Lii, J.-H.; Hu, C.-H.; Lee, H. M. *Dalton Trans* **2016**, *45* (25), 10375–10388.
- (125) Zeng, J. Y.; Hsieh, M.-H.; Lee, H. M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690* (24–25), 5662–5671.
- (126) Chiu, P. L.; Lee, H. M. *Organometallics* **2005**, *24* (7), 1692–1702.
- (127) Steinke, T.; Shaw, B. K.; Jong, H.; Patrick, B. O.; Fryzuk, M. D. *Organometallics* **2009**, *28* (9), 2830–2836.

- (128) Bestgen, S.; Gamer, M. T.; Lebedkin, S.; Kappes, M. M.; Roesky, P. W. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21* (2), 601–614.
- (129) Edwards, P. G.; Hahn, F. E. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (40), 10278–10288.
- (130) Flores-Figueroa, A.; Pape, T.; Feldmann, K.-O.; Hahn, F. E. *Chem Commun* **2010**, *46* (2), 324–326.
- (131) Henrion, M.; Ritleng, V.; Chetcuti, M. J. *ACS Catal.* **2015**, *5* (2), 1283–1302.
- (132) Shaghafi, M. B.; Kohn, B. L.; Jarvo, E. R. *Org. Lett.* **2008**, *10* (21), 4743–4746.
- (133) Ho, C.-C.; Chatterjee, S.; Wu, T.-L.; Chan, K.-T.; Chang, Y.-W.; Hsiao, T.-H.; Lee, H. M. *Organometallics* **2009**, *28* (9), 2837–2847.
- (134) Passays, J.; Ayad, T.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Gaumont, A.-C.; Jubault, P.; Leclerc, E. *Tetrahedron Asymmetry* **2011**, *22* (5), 562–574.
- (135) Wang, A.-E.; Xie, J.-H.; Wang, L.-X.; Zhou, Q.-L. *Tetrahedron* **2005**, *61* (1), 259–266.
- (136) Seo, H.; Park, H.; Kim, B. Y.; Lee, J. H.; Son, S. U.; Chung, Y. K. *Organometallics* **2003**, *22* (4), 618–620.
- (137) Visentin, F.; Togni, A. *Organometallics* **2007**, *26* (15), 3746–3754.
- (138) Shi, J.; Yang, P.; Tong, Q.; Jia, L. *Dalton Trans* **2008**, No. 7, 938–945.
- (139) Gischig, S.; Togni, A. *Organometallics* **2004**, *23* (10), 2479–2487.
- (140) Gischig, S.; Togni, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (23), 4745–4754.
- (141) Debono, N.; Labande, A.; Manoury, E.; Daran, J.-C.; Poli, R. *Organometallics* **2010**, *29* (8), 1879–1882.
- (142) Loxq, P.; Debono, N.; Gülcemal, S.; Daran, J.-C.; Manoury, E.; Poli, R.; Çetinkaya, B.; Labande, A. *New J Chem* **2014**, *38* (1), 338–347.
- (143) Bouché, M.; Mordan, M.; Kariuki, B. M.; Coles, S. J.; Christensen, J.; Newman, P. D. *Dalton Trans* **2016**, *45* (34), 13347–13360.
- (144) Humphries, M. E.; Pecak, W. H.; Hohenboken, S. A.; Alvarado, S. R.; Swenson, D. C.; Domski, G. J. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *37*, 138–143.
- (145) Li, J.-Q.; Andersson, P. G. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (55), 6131–6133.
- (146) Gischig, S.; Togni, A. *Organometallics* **2005**, *24* (2), 203–205.
- (147) Wang, A.-E.; Zhong, J.; Xie, J.-H.; Li, K.; Zhou, Q.-L. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346* (6), 595–598.
- (148) Shi, J.; Yu, H.; Jiang, D.; Yu, M.; Huang, Y.; Nong, L.; Zhang, Q.; Jin, Z. *Catal. Lett.* **2014**, *144* (1), 158–164.
- (149) Gu, P.; Xu, Q.; Shi, M. *Tetrahedron* **2014**, *70* (43), 7886–7892.
- (150) Gu, P.; Zhang, J.; Xu, Q.; Shi, M. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (37), 13599–13606.
- (151) Brill, M.; Kühnel, E.; Scriban, C.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (36), 12861–12864.
- (152) Jäkel, C.; Hofmann, P.; Scriban, C.; Hanno-Igels, P. Phosphine borane compounds comprising imidazol groups and method for producing phosphine borane compounds comprising imidazol groups, 2010, PCT/EP2010/061075.
- (153) Salem, H.; Schmitt, M.; Herrlich (née Blumbach), U.; Kühnel, E.; Brill, M.; Nägele, P.; Bogado, A. L.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Organometallics* **2013**, *32* (1), 29–46.
- (154) Zhang, F.; Ma, D.; Duan, L.; Qiao, J.; Dong, G.; Wang, L.; Qiu, Y. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (13), 6596–6606.
- (155) Schuster, E.; Botoshansky, M.; Gandelman, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (24), 4555–4558.
- (156) Stross, A. E.; Iadevaia, G.; Hunter, C. A. *Chem Sci* **2016**, *7* (1), 94–101.
- (157) Bitzer, M. J.; Pöthig, A.; Jandl, C.; Kühn, F. E.; Baratta, W. *Dalton Trans* **2015**, *44* (26), 11686–11689.
- (158) Plikhta, A.; Pöthig, A.; Herdtweck, E.; Rieger, B. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (19), 9517–9528.

- (159) Danopoulos, A. A.; Tsoureas, N.; Macgregor, S. A.; Smith, C. *Organometallics* **2007**, 26 (2), 253–263.
- (160) Stylianides, N.; Danopoulos, A. A.; Tsoureas, N. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (24–25), 5948–5958.
- (161) Song, G.; Wang, X.; Li, Y.; Li, X. *Organometallics* **2008**, 27 (6), 1187–1192.
- (162) Bitzer, M. J.; Kühn, F. E.; Baratta, W. *J. Catal.* **2016**, 338, 222–226.
- (163) Hahn, F. E.; Naziruddin, A. R.; Hepp, A.; Pape, T. *Organometallics* **2010**, 29 (21), 5283–5288.
- (164) Naziruddin, A. R.; Hepp, A.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Organometallics* **2011**, 30 (21), 5859–5866.
- (165) Hill, A. F.; McQueen, C. M. A. *Organometallics* **2012**, 31 (23), 8051–8054.
- (166) Hill, A. F.; McQueen, C. M. A. *Organometallics* **2014**, 33 (8), 1909–1912.
- (167) McQueen, C. M. A.; Hill, A. F.; Ma, C.; Ward, J. S. *Dalton Trans* **2015**, 44 (47), 20376–20385.
- (168) Langbein, S.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. *Organometallics* **2016**, 35 (5), 809–815.
- (169) Fiddy, S. G.; Evans, J.; Neisius, T.; Newton, M. A.; Tsoureas, N.; Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A. *Chem. - Eur. J.* **2007**, 13 (13), 3652–3659.
- (170) Yamanoi, Y.; Imamoto, T. *J. Org. Chem.* **1999**, 64 (9), 2988–2989.
- (171) Imamoto, T.; Watanabe, J.; Wada, Y.; Masuda, H.; Yamada, H.; Tsuruta, H.; Matsukawa, S.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (7), 1635–1636.

Chapitre 2

I. Introduction	55
II. Complexes phosphonio- et η^1 -phosphinocarbène des métaux de transition : état de l'art	57
III. Synthèse, réactivité et applications de complexes carbéniques α -P-substitués de manganèse(I).....	60
IV. Synthèse et réactivité de dérivés méthylènegosphonium libres et complexés avec des métaux de transition	66
V. Optimisation du protocole de synthèse des complexes méthylènegosphonium du manganèse(I)	74
VI. Caractérisation spectroscopique et structurale des complexes méthylènegosphonium de manganèse(I)	81
VII. Structure électronique d'un complexe méthylènegosphonium de manganèse(I)	95
VIII. Conclusion.....	97
IX. Bibliographie.....	98

Chapitre 2 : Synthèse, caractérisation et étude de la réactivité de complexes méthylènegosphonium de manganèse(I) vis-à-vis des nucléophiles

I. Introduction

Les complexes de métaux de transition jouent un rôle majeur en synthèse organique en offrant un moyen unique de stabiliser des fragments organiques à faible durée de vie grâce à des interactions directes métal-fragment organique. Une fois stabilisés, ces molécules ou fragments – on parlera alors de *ligands* – deviennent des intermédiaires chimiques qui peuvent être transformés par la suite dans la sphère de coordination du métal en profitant du contrôle stérique et/ou électronique induits par l'interaction avec ce dernier. Des composés chimiques plus stables à haute valeur ajoutée peuvent être obtenus *in fine* par décooordination du fragment métallique. Bien entendu, une telle approche synthétique utilisant des dérivés de métaux de transition de façon stœchiométrique n'est économiquement viable que si les précurseurs métalliques sont peu coûteux.

Dans ce contexte, les carbènes de Fischer, que l'on définira comme des complexes métalliques associant un ligand carbène électrophile – portant le plus souvent un groupement stabilisant centré sur un hétéroatome – à un métal de transition dans un bas degré d'oxydation (Figure 2.1), ont trouvé, depuis leur découverte par E. O. Fischer and A. Maasböl en 1964,¹ de nombreuses applications en synthèse organique.^{2,3}

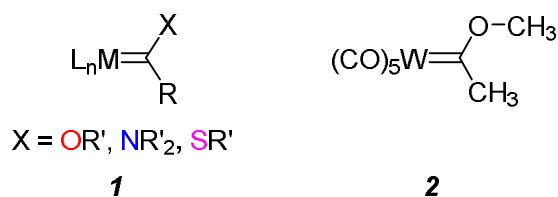


Figure 2.1. Structure générale de complexes carbéniques du type Fischer (**1**) et le premier carbène de Fischer synthétisé (**2**)¹

A côté de l'emblématique réaction de benzannulation de Dötz⁴ (Schéma 2.1) et de la non moins célèbre synthèse photo induite de β -lactames d'Hegedus⁵ (Schéma 2.2), on trouvera dans la chimie plus récente développée par Barluenga en particulier de remarquables réactions permettant de créer des structures très élaborés telles que **3** par assemblage de précurseurs simples en une seule étape (Schéma 2.3).⁶

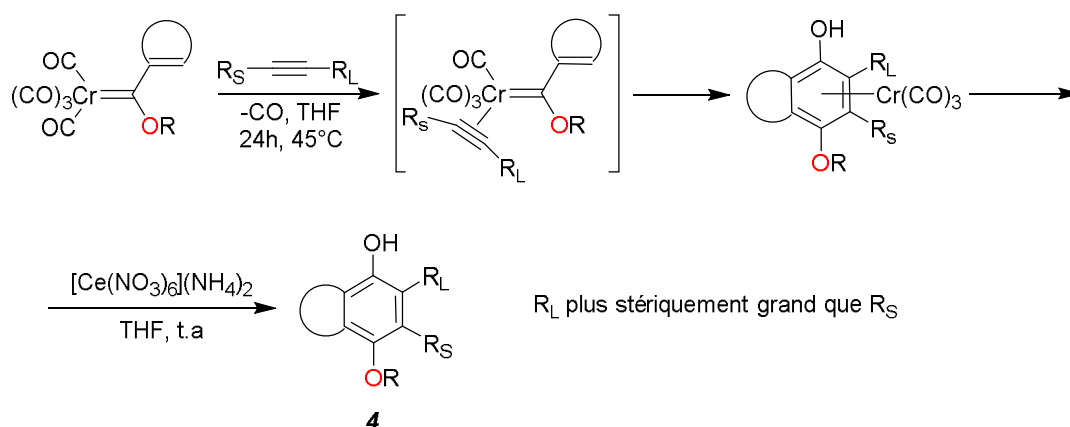


Schéma 2.1. Synthèse de phénols à partir d'alkoxycarbène de chrome et d'alcyne interne (benzannulation de Dötz)⁴

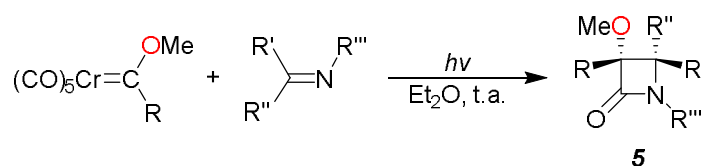


Schéma 2.2. Synthèse photoinduite de β-lactames à partir des complexes alkoxy-carbène de chrome⁵

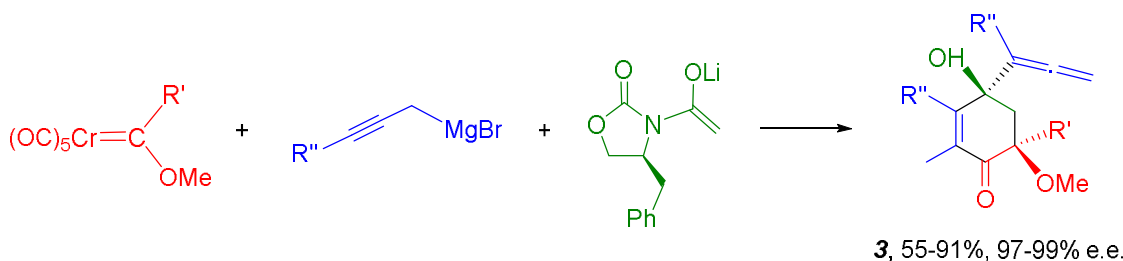


Schéma 2.3. Cycloaddition énantiosélective à plusieurs composants mettant en jeu des complexes alkoxy-carbène de chrome⁶

Si la plupart des applications des carbènes de Fischer à la synthèse organique ont mis en jeu des espèces de type alkoxy-carbène, $\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{OR}'$, les dérivés de type aminocarbone $\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{NR}'_2$ ⁷ et thiocarbone $\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{R})\text{SR}'$ ^{8,9} ont également révélé un champ d'application significatif. Considérant que ces complexes carbéniques constituent des synthons de molécules organiques possédant dans la plupart des cas les hétéroatomes O, N ou S présents initialement dans leur structure, il peut paraître surprenant qu'il existe très peu d'applications de complexes carbéniques substitués en position α par un groupement phosphoré (Figure 2.2), ces derniers pouvant alors amener à des organophosphorés de haute valeur ajoutée.

En fait, alors que l'accès synthétique aux architectures de type phosphoniocarbenes **A**¹⁰⁻¹⁴ et η²-phosphinocarbenes **B**¹⁵⁻²³ est relativement bien établi, il apparait que les homologues phosphorés des carbènes de Fischer, les complexes η¹-α-phosphinocarbone, **C**, restent très rares,²⁴⁻²⁹ en raison d'un manque de méthode de synthèse suffisamment générale et efficace.

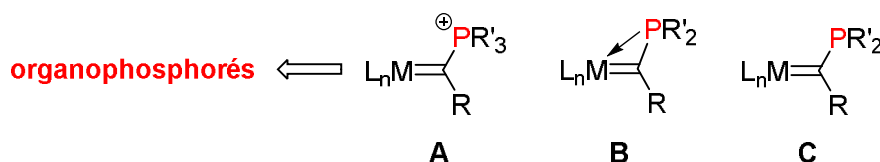


Figure 2.2. Complexes carbéniques α -P-substitués comme synthons potentiels d'organophosphorés

Nous présenterons dans la suite de ce chapitre la chimie des complexes phosphonio- (A) et η^1 -phosphinocarbène (C) de métaux de transition en relation avec des applications en synthèse organique et en catalyse homogène. Ceci nous amènera naturellement à introduire les complexes méthylènegphosphonium de manganèse(I) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-R}_2\text{P}^+=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]$ dont nous présenterons la réactivité, également présentée avec une étude mécanistique par DFT, en comparaison de celle des sels méthylènegphosphonium libres $\text{R}_2\text{P}^+=\text{CR}'\text{R}''$. Nous terminerons avec la synthèse et la caractérisation exhaustive d'une série de complexes méthylènegphosphonium de manganèse(I).

II. Complexes phosphonio- et η^1 -phosphinocarbène des métaux de transition : état de l'art

Des complexes de type α -phosphonocarbène stables, $[\mathbf{7}]\text{BX}_4$, ont été obtenus pour la première fois par F. Kreissl dans les années 1970 par attaque nucléophile d'une phosphine tertiaire sur l'atome de carbone électrophile de complexes carbyniques de chrome(I), manganèse(I) ou rhénium(I).³⁰⁻³² Il en est ainsi de $[\mathbf{7}]\text{BX}_4$ obtenu quantitativement par addition de triméthylphosphine sur $[\mathbf{6}]\text{BX}_4$ (Schéma 2.4). Significativement, le complexe $[\mathbf{7}]\text{BX}_4$ réagit avec un excès de phosphine pour donner les complexes zwitterioniques $[\mathbf{8}]\text{BX}_4$ desquels les ylures de phosphonium $[\text{RC}(\text{PMe}_3)_2]^+$ $[\mathbf{9}]\text{BX}_4$ peuvent être libérés par substitution par une troisième molécule de phosphine (Schéma 2.4).

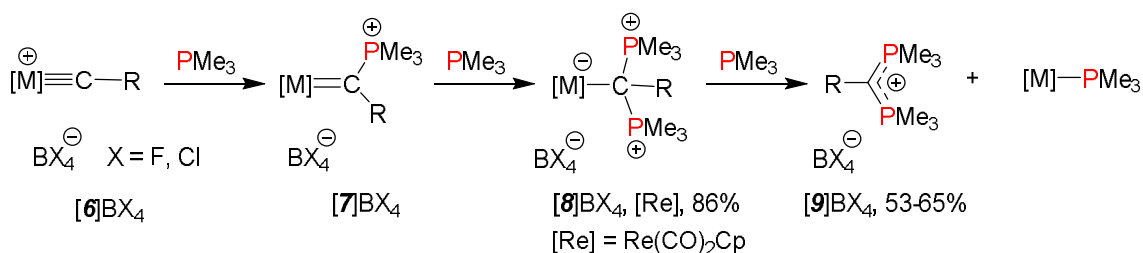


Schéma 2.4. Synthèse d'ylures de phosphonium à partir de complexes phosphinocarbène

Plus récemment, les phosphinocarbènes de ruthénium(II) $[\mathbf{12}]\text{BX}_4$ ont été préparés à partir de catalyseurs de Grubbs de 1^{ère} et 2^{ème} génération par une séquence de transformation de l'alkylidène d'abord en carbure terminal $^R\mathbf{10}$ puis en carbyne (Schéma 2.5). Les complexes carbyniques cationiques $[\mathbf{11}]\text{BX}_4$ résultants portant des anions non-coordonnants se stabilisent par migration d'un ligand phosphine du métal vers le carbyne électrophile pour

donner des composés cibles $[^R\mathbf{12}]\text{BX}_4$. Ces complexes insaturés à 14 électrons sont parmi les initiateurs les plus actifs pour la métathèse des oléfines.^{10,33,34}

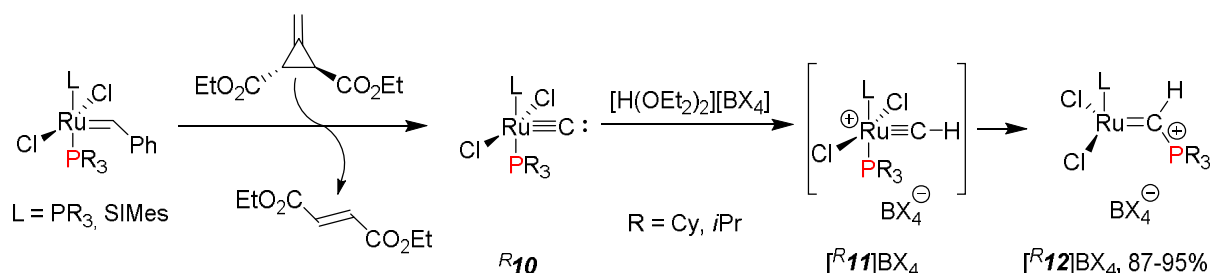


Schéma 2.5. Synthèse de complexes phosphoniocarbène de Ru(II)

La première tentative de synthèse de complexes de $\eta^1\text{-}\alpha$ -phosphinocarbène (**C**) a été rapportée par le groupe de E. O. Fischer en 1982. Elle consistait en une attaque nucléophile directe d'un phosphore, $\text{K}[\text{PMePh}]$, sur un complexe carbynique de tungstène(0) $[(\text{CO})_5\text{W}\equiv\text{C}-\text{NEt}_2]\text{BCl}_4$ et a conduit à un mélange des deux complexes de $\eta^1\text{-}\alpha$ -phosphinocarbène **14** et **15** avec des rendements de 3-4% seulement (Schéma 2.6).²⁴ La faible efficacité de ce protocole s'explique par le caractère réducteur très fort du phosphore qui induit majoritairement la réduction du complexe carbyne $[\mathbf{13}]\text{BX}_4$ en l'espèce radicalaire $[(\text{CO})_5\text{W}\equiv\text{C}-\text{NEt}_2]^\bullet$ qui se dimérise ensuite pour donner le complexe μ -dicarbène **16**.

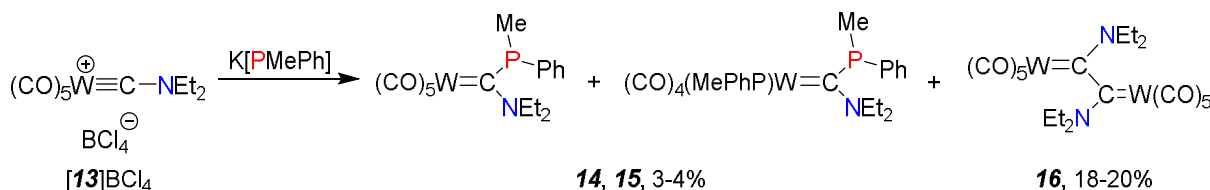


Schéma 2.6. Synthèse de complexe $\eta^1\text{-}\alpha$ -phosphinocarbène du tungstène

En 2002, le groupe de G. Bertrand a proposé une seconde approche radicalement différente consistant en la coordination de phosphinocarbènes libres, **17** et **19** en l'occurrence, à un métal de transition, le rhodium(I) notamment (Schéma 2.7).²⁵⁻²⁷ Si cette méthode a été appliquée avec succès à la synthèse de dérivés mono- et bis-phosphinocarbènes, la limitation principale de cette stratégie réside dans la disponibilité des phosphinocarbènes libres et stables dont la synthèse reste un réel challenge.¹¹

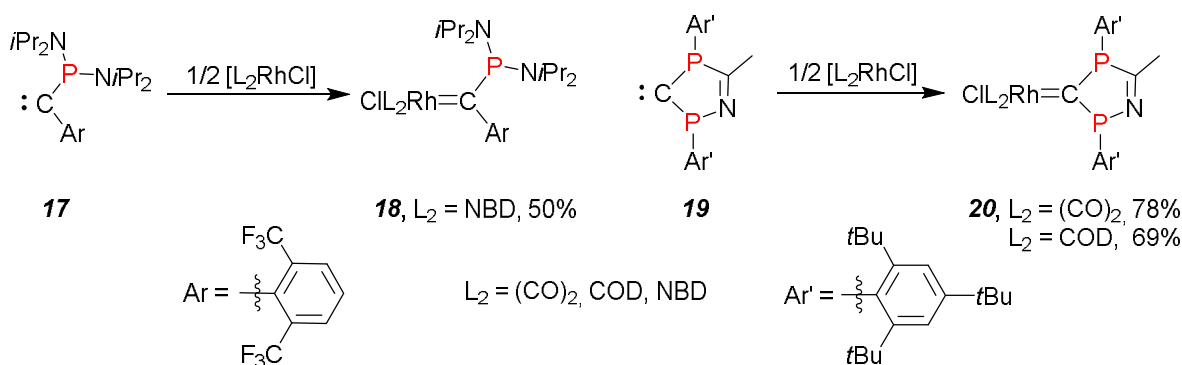


Schéma 2.7. Synthèse de complexes mono- et bis-phosphinocarbène de rhodium(I)

En 2004, le groupe de N. Mézailles a décrit la formation *in situ* de complexes bis-phosphinocarbène dérivés du titanocène **22** et du zirconocène **23** par désulfuration du 1,3-diphospholèthioacétal (**21**) (Schéma 2.8).²⁸ Ces complexes sont assez instables. En série titane, une décomposition complète du complexe est observée en moins de 12h dans le THF à température ambiante. En série zirconium, le complexe persiste en solution dans les mêmes conditions pendant une semaine mais se décompose rapidement à l'état solide. Le caractère nucléophile du ligand carbène dans le complexe de zirconium a été exploité pour la synthèse de 1,3-diphosphafulvènes (**24**) à partir de cétones.

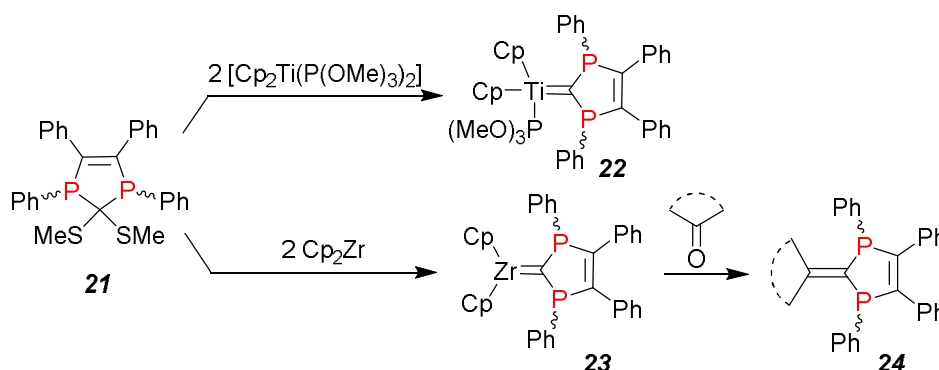


Schéma 2.8. Synthèse et réactivité de complexes bis-phosphinocarbène de titane(II) **22** et zirconium(II) **23**

Finalement, en 2009, le groupe de I. Yu a rapporté la formation d'un complexe de fer(II) à ligand η^1 - α -phosphinocarbène, **[27]BF₄**, par une troisième voie très spécifique en deux étapes incluant l'attaque nucléophile d'un phosphore K[PPh₂] sur le ligand isonitrile pré-coordonné sur l'atome de fer dans le complexe cationique **[25]BF₄** suivi d'une protonation du composé intermédiaire σ -iminyle **26** (Schéma 2.9).²⁹ Le complexe phosphinocarbène résultant **[27]BF₄** est instable à température ambiante dans le THF et redonne le produit de départ par déprotonation intramoléculaire de l'amine cyclique suivi d'une élimination de la diphenylphosphine.

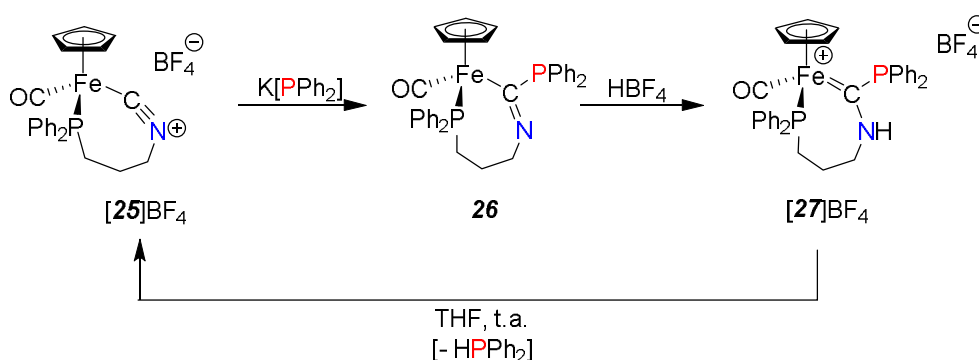


Schéma 2.9. Synthèse d'un complexe η^1 - α -phosphinocarbène du fer(II) et sa décomposition

III. Synthèse, réactivité et applications de complexes carbéniques α -P-substitués de manganèse(I)

Une méthode efficace et modulable de complexes carbéniques α -P-substitués a été développée en 2008 dans l'équipe "Ingénierie moléculaire des pré-catalyseurs" au LCC (Schéma 2.10).^{12,13} Cette approche consiste en la réaction d'une phosphine primaire ou secondaire avec le carbyne cationique de manganèse(I) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{R}]^+$ **[28]⁺** donnant les complexes α -phosphoniocarbène $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})\text{P}^+\text{HR}'\text{R}''$ **[29]⁺** suivie d'une étape de déprotonation conduisant aux complexes de carbènes η^1 - α -phosphinocarbène substitués $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})\text{PR}'\text{R}''$ **30** et éventuellement aux complexes η^1 - α -phosphidocarbène $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{R})\text{PR}'\text{R}']^-$ **[31]⁻**.

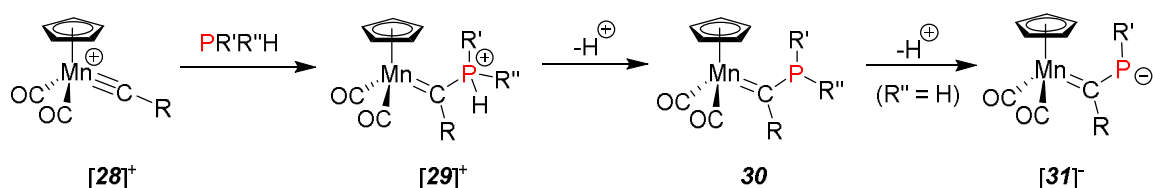


Schéma 2.10. Synthèse des complexes phosphoniocarbène **[29]⁺**, η^1 -phosphinocarbène **30** et η^1 -phosphidocarbène **[31]⁻**

Ce protocole est simple à mettre en œuvre et les carbynes de manganèse(I) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{R}]^+$ **[28]⁺** peuvent être préparés à grande échelle à partir du cymantène, $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$, complexe peu coûteux et produit industriellement comme antidétonant pour l'essence automobile, ce qui permet d'envisager des applications effectives en synthèse d'organophosphorés.

Il a été mis en évidence que les phosphoniocarbènes $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{P}^+\text{HR}_2]$ **[^R29]** BCl_4 conservent le caractère électrophile fort de leur précurseur carbynique $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{Me}]$ **[^{Me}28]** BCl_4 et sont susceptibles de réagir avec un second équivalent de phosphine HPR'_2 pour donner après déprotonation les complexes de diphosphines $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^1\text{-R}_2\text{PCH}(\text{Me})\text{PR}'_2)$ **[^{R,R'}34]** avec des très bons rendements (Schéma 2.11).³⁵ Le mécanisme proposé implique la formation des adduits zwitterioniques $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}^--\text{C}(\text{Me})(\text{P}^+\text{HR}'_2)(\text{P}^+\text{HR}''_2)]\text{BCl}_4$ **[32]** BX_4 , similaires à ceux de rhénium $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}^--\text{C}(\text{Ph})(\text{PMe}_3)_2]\text{BCl}_4$ **[8]** BX_4 ,^{31,32} décrit par F. R. Kreissl (Schéma 2.4), suivi du transfert de proton depuis un phosphonium vers le carbone central. Cette transformation peut être menée à bien à partir de deux phosphines différentes, HPhPh_2 et HCy_2 par exemple, pour donner exclusivement **[^{Ph,Cy}34]** où le métal se retrouve coordonné au fragment PPh_2 quel que soit l'ordre d'ajout de ces réactifs. Cette sélectivité s'explique par une migration du proton dans le complexe ylure intermédiaire plus facile depuis le groupement $-\text{HP}^+\text{Ph}_2$ que depuis le groupement $-\text{HP}^+\text{Cy}_2$, moins acide.

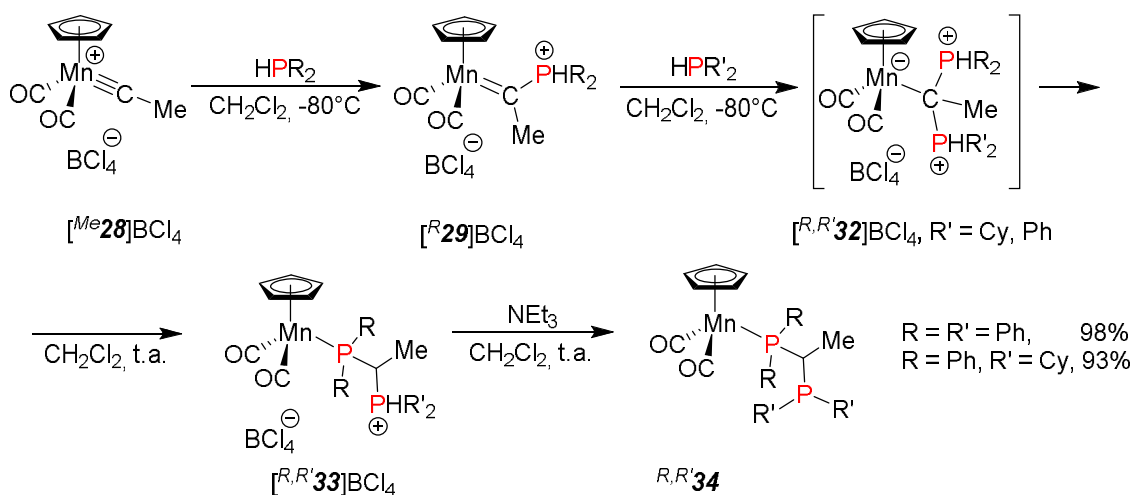


Schéma 2.11. Synthèse des complexes de manganèse à ligands κ^1 -P-diphosphinométhane R,R' 34

Afin d'exploiter cette transformation, les études ont été orientées vers le développement d'un protocole efficace pour la libération des diphosphines depuis les complexes Ph,Cy 34 en particulier mais plus généralement des complexes de phosphine dérivés du cymantène réputés très stables.

Inspiré par les précédents de libération photochimique des cyclopentadiènes^{14,36–38} ou des allènes³⁹ à partir de dérivés du cymantène, l'optimisation de la libération de la triphénylphosphine depuis le complexe modèle $CpMn(CO)_2(PPh_3)$ 35 sous irradiation dans le domaine du visible a été effectuée dans différents solvants. Alors que le complexe apparaît être stable après une irradiation prolongée dans le toluène, son irradiation dans le THF pendant 30 minutes conduit *in fine* à un mélange de PPh_3 et des complexes 35 et $CpMn(CO)_2(THF)$ 36 dans un ratio 2:3 (Schéma 2.12). Cet équilibre peut être facilement déplacé par l'addition de $BH_3 \cdot SMe_2$ qui piège alors la triphénylphosphine sous forme de l'adduit phosphine-borane $PPh_3 \cdot BH_3$ avec un rendement de 95%, le sous-produit organométallique étant ainsi le complexe $CpMn(CO)_2(SMe_2)$ 37 résultant de la substitution de ligand THF dans le complexe 36 par le diméthylsulfure.

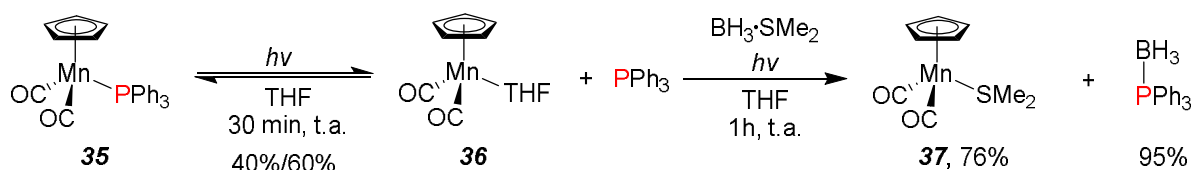


Schéma 2.12. Irradiation du complexe 35 dans le THF en présence de $BH_3 \cdot SMe_2$

L'irradiation du complexe 35 dans le dichlorométhane entraîne par contre sa destruction très rapide avec la formation de CO, d'espèces polymériques à base de cyclopentadiène, d'un précipité insoluble contenant majoritairement $MnCl_2$ et de PPh_3 qui peut être très facilement isolé avec un rendement de 92% (Schéma 2.13). Le mécanisme exact de cette démétallation n'est pas clair mais peut inclure la dissociation CO suivie par une décomposition rapide de l'adduit $CpMn(CO)(PPh_3)(CH_2Cl_2)$. Alternativement, compte tenu des précédents en photo oxydation de composés organométalliques possédant les fragments Cp

et/ou CO et/ou PR₃ dans des solvants chlorés,^{40–44} le transfert d'électron photoinduit du complexe **35** au solvant, suivi de la dégradation du complexe [CpMn(CO)₂(PPh₃)]⁺⁺ n'est pas à exclure.

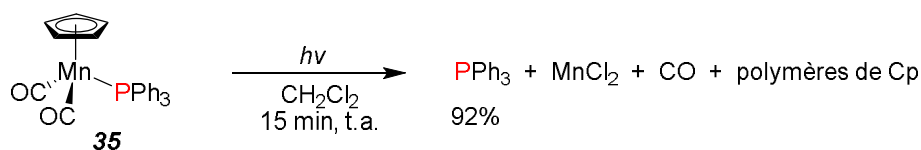


Schéma 2.13. Décomposition du complexe **35** en solution dans le dichlorométhane par irradiation dans le domaine du visible

L'application de ce protocole à la démétallation du complexe **34** ne libère la diphosphine correspondante **39** qu'avec un faible rendement. En fait, l'irradiation induit la substitution intramoléculaire d'un ligand carbonyle et la formation du complexe **38** portant maintenant la diphosphine sous sa forme chélatante (Schéma 2.14), particulièrement robuste.

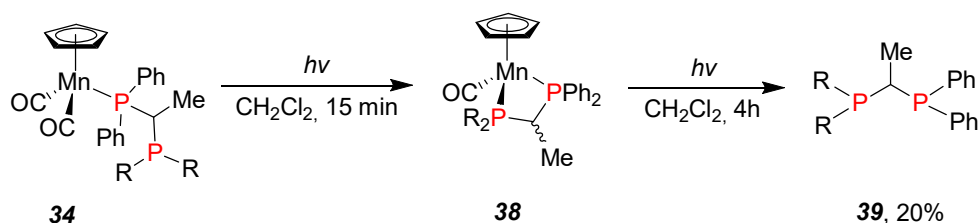


Schéma 2.14. Tentative de démétallation de complexe **34** dans le dichlorométhane

La formation de complexes **38** a pu être inhibée par l'ajout de BH₃•SMe₂ ou de HBF₄•OEt₂ au milieu réactionnel et l'irradiation conduit alors rapidement et sélectivement au diphosphonium [**39**.(H)₂](BF₄)₂ ou à l'adduit diphosphine-borane **39**.(BH₃)₂ avec de très bons rendements (Schéma 2.15).

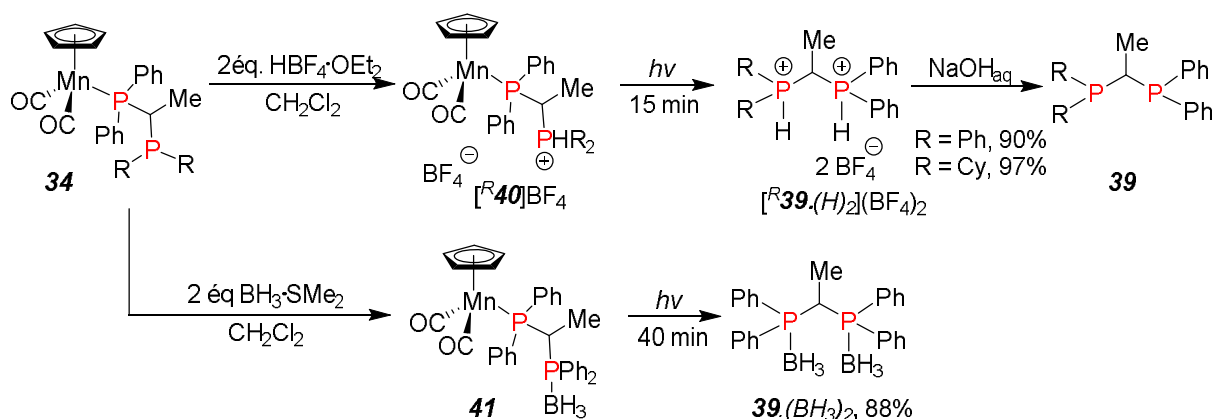


Schéma 2.15. Démétallation des complexes **34** par irradiation dans le dichlorométhane en présence d'acide ou de BH₃.SMe₂

La création du motif P–C(R)–P par couplage séquentiel et contrôlé d'un complexe carbynique avec deux molécules de phosphines secondaires représente un concept original. Contrairement à la construction classique du fragment P–CH₂–P utilisant des composés organolithiés et des halogénophosphines (Schéma 2.16),^{45,46} cette nouvelle approche tolérerait *a priori* la présence de groupements électroattracteurs dans les réactifs.

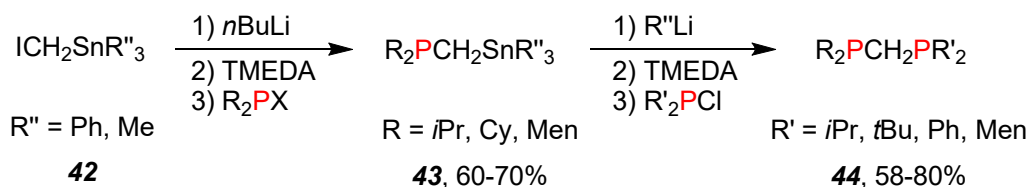


Schéma 2.16. Voie classique de synthèse des diphosphinométhanés dissymétriques $\text{R}_2\text{PCH}_2\text{PR}'_2$

La création du motif P-C(R)-P peut être également réalisé dans une version intramoléculaire à partir de diphosphines tertiaires dont le modèle le plus simple est le diphénylphosphinométhane (dppm). La réaction entre le complexe carbynique et le dppm amène alors au zwitterion $[\mathbf{46}]\text{BPh}_4$ qui se démetalle de façon spontanée au dessus de -20°C pour donner le semi-ylure cyclique $[\mathbf{47}]\text{BPh}_4$ avec un rendement de 83% (Schéma 2.17).

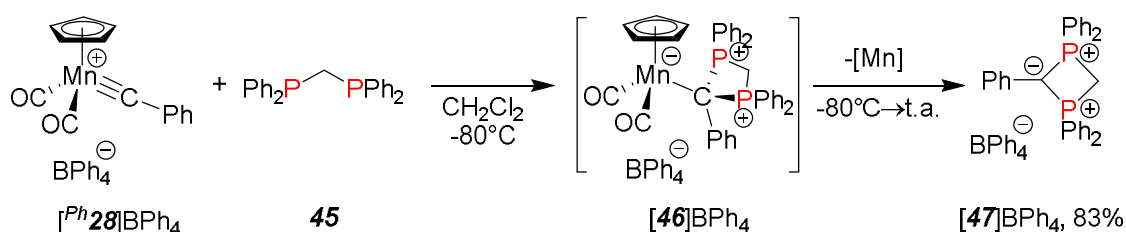


Schéma 2.17. Synthèse du semi-ylure cyclique cationique $[\mathbf{47}]\text{BPh}_4$ par réaction du dppm sur un complexe carbyne

Cette réaction peut être également effectuée à partir de la diphosphine **39** dissymétrique ($\text{R} = \text{Cy}$) pour donner le semi-ylure cyclique $[\mathbf{48}]\text{BPh}_4$ totalement dissymétrique assemblé donc à partir de deux briques carbyne et deux unités phosphine différentes de manière contrôlée et convergente (Schéma 2.18).

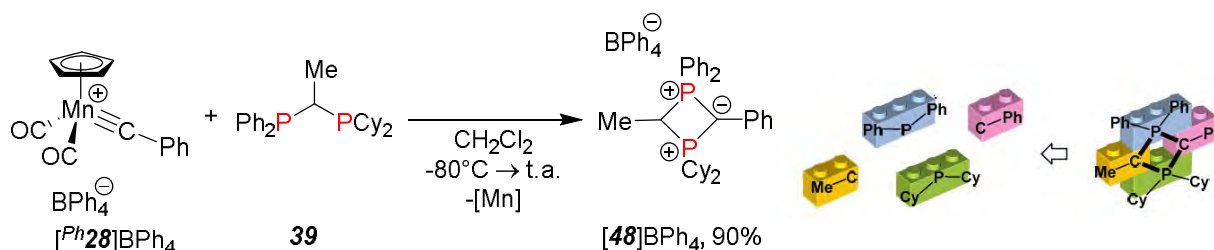


Schéma 2.18. Synthèse du semi-ylure cationique dissymétrique $[\mathbf{48}]\text{BPh}_4$ à partir de deux complexes carbyne et deux ligands phosphine différents

La déprotonation des complexes phosphoniocarbène $[\mathbf{29}]\text{BX}_4$ par des bases judicieusement choisies (triéthylamine, alumine neutre ou le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU)) permet de générer quantitativement des complexes $\eta^1\text{-}\alpha$ -phosphinocarbène de manganèse(I) **49** (Schéma 2.19).^{12,13} Les complexes à base de mésitylphosphine sont isolables tandis que les dérivés issus de phosphines secondaires subissent à température ambiante une insertion de CO dans la liaison $\text{Mn}=\text{C}$ pour donner des complexes de η^3 -phosphinocétène **50** parfaitement stables et isolables.

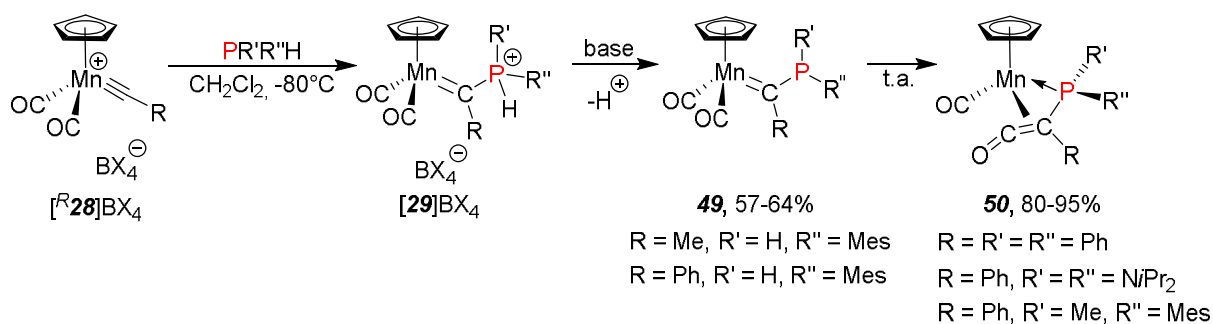


Schéma 2.19. Synthèse de complexes η^1 -phosphinocarbène **49** et η^3 -phosphinocétène **50** de manganèse(I)

Les valeurs de fréquences ν_{CO} dans les spectres infrarouges des complexes phosphinocarbène $Cp(CO)_2Mn=C(R)PHMes$ **49** (ν_{CO} 1970, 1906 cm^{-1} pour $R = Me$ et 1957, 1898 cm^{-1} pour $R = Ph$) sont bien plus élevées que celles observées pour les analogues aminocarbène tels que $[Cp(CO)_2Mn=C(Me)NHMe]$ (ν_{CO} 1912, 1841 cm^{-1}). Elles sont proches de celles des complexes carbène non-substitués par un hétéroatome comme $[Cp(CO)_2Mn=CPh_2]$ (ν_{CO} 1968, 1910 cm^{-1}). Ces observations montrent que le doublet non-liant du phosphore est peu conjugué avec la liaison carbène-métal, contrairement au doublet de l'azote dans des complexes aminocarbènes. Ce point a été confirmé par les données de diffraction RX pour le complexe $Cp(CO)_2Mn=C(Me)PHMes$ **49** (Figure 2.3) révélant une longueur de liaison C3-P1 typique d'une liaison simple C-P (C3-P1 = 1.811(2) Å) et une géométrie pyramidale de l'atome de phosphore (la somme des angles des liaisons autour du phosphore est de 303°).

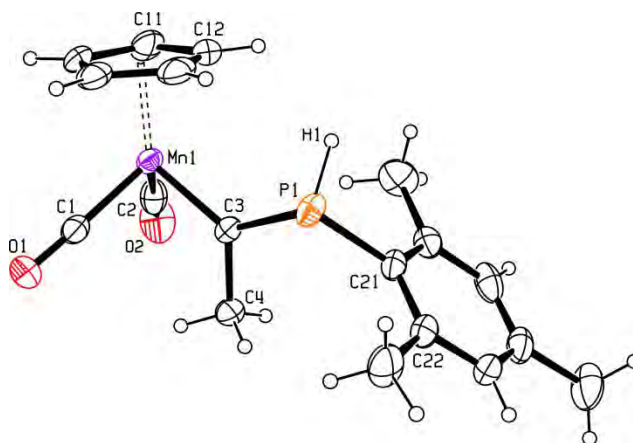


Figure 2.3. Structure moléculaire complexe η^1 -phosphinocarbène **49** de manganèse(I) [longueurs de liaison (Å) : Mn1-C3 = 1.859(2), C3-P1 = 1.811(2), C3-C4 = 1.522(4), P1-C21 = 1.837(2), P1-H1 = 1.33(3)]

Les complexes phosphinocarbène $[Cp(CO)_2Mn=C(R)PHMes]$ **49** sont relativement stables dans les solvants apolaires mais ils peuvent subir rapidement (15 min) une insertion de CO et une isomérisation en complexes η^3 -phosphinocétène **50** dans le THF à température ambiante, lesquels s'isomérisent plus lentement (1.5-36 h) en complexe η^1 -phosphaalcène $Cp(CO)Mn(\eta^1-P(R')=C(H)R)$ **53** avec une stéréosélectivité *E* supérieure à 99% (Schéma 2.20). Par ailleurs, l'isomérisation **49** \rightarrow **53** peut être instantanée en présence de 1% de DBU. L'étude mécanistique a révélé que la réaction procède *via* la déprotonation initiale de la liaison P-H

pour donner le complexe phosphidocarbène **[51]Li**, qui ensuite subit une insertion de CO catalysée par un acide faible (H_2O , $t\text{BuOH}$ ou le CH_3 du complexe phosphidocarbène lui-même pour $\text{R} = \text{Me}$). La protonation du complexe d'anion monocarbonyle intermédiaire **[52]Li** par $\text{NH}_4\text{Cl}_{aq}$ ou $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}$ amène à la formation stéréosélective du complexe η^3 -phosphinocétène **Mes,H 50** qui donne finalement le complexe de η^1 -phosphaalcène **53** par la dé-insertion de CO et migration 1,2 de l'atome d'hydrogène.

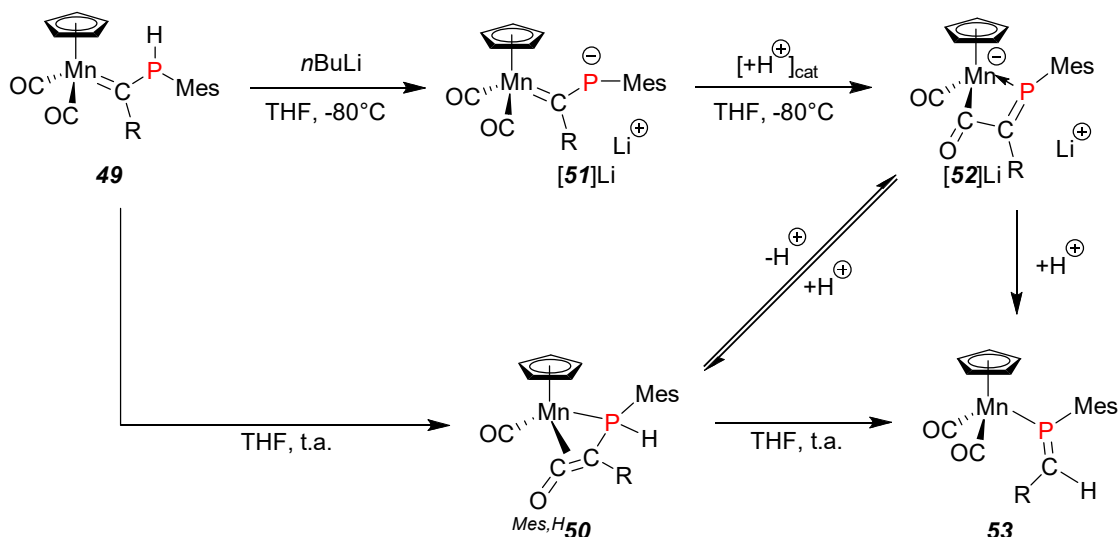


Schéma 2.20. Mécanisme d'isomérisation stéréosélective des complexes phosphinocarbène de manganèse(I) en dérivés E - η^1 -phosphaalcène

La remarquable stéréosélectivité de la formation du complexe η^1 -phosphaalcène dans sa configuration E est à opposer à la migration non-stéréosélective du groupement NiPr_2 dans le complexe phosphinocarbène de rhodium $\text{Cl}(\text{CO})_2\text{Rh}=\text{C}(\text{Ar})\text{P}(\text{NiPr}_2)_2$ (Schéma 2.20)²⁵ et aux réarrangements Z -sélectifs des alkoxy-^{47,48} et aminocarbènes de Fischer (Schéma 2.21).⁴⁹

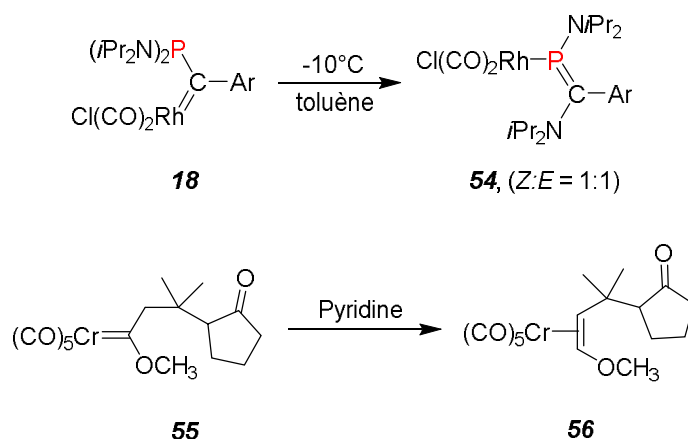


Schéma 2.21. Migration non-stéréosélective d'un groupement NiPr_2 dans un complexe phosphinocarbène de rhodium(I) et réarrangement Z -sélectif dans un complexe alkoxy-carbène de chrome(0)

IV. Synthèse et réactivité des dérivés méthylènephosponium libres et complexés avec des métaux de transition

La protonation du complexe η^3 -phosphinocétène de manganèse(I) Ph,Ph **50** par un acide fort a incidemment amené à la formation *quasi* quantitative du complexe cationique de manganèse [**57**] BF_4 portant un ligand η^2 -méthylènephosponium (Schéma 2.22).⁵⁰

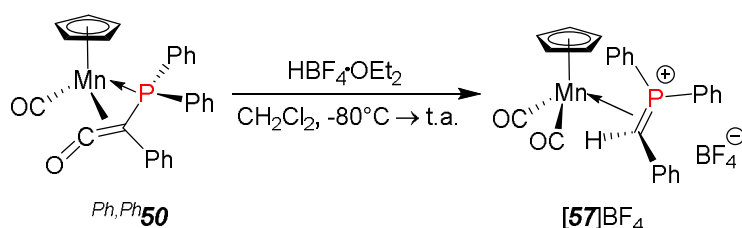


Schéma 2.22. Formation du complexe méthylènephosponium de manganèse(I) [**57**] BF_4 suite à la dé-insertion de CO dans le complexe phosphinocétène **50** induite par protonation

Cette réaction représente un des rares exemples dé-insertion CO explicite dans les complexes cétène mononucléaires,^{51–57} comme celle induite par abstraction d'un chlorure dans le complexe d'iridium(I) **58** rapportée par D. B. Grotjhan et coll. (Schéma 2.23).⁵¹

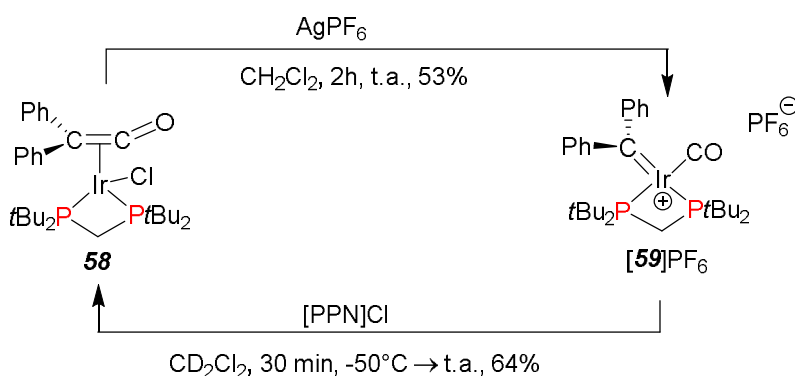


Schéma 2.23. Désinsertion CO contrôlée dans un complexe d'iridium(I) par abstraction de chlorure

Le mécanisme de la transformation **50** \rightarrow [**57**] BF_4 a été modélisé en phase gaz par des calculs DFT (M06/cc-pVDZ) en utilisant CF_3OH comme modèle d'acide fort. Cette étude a montré que la surface d'énergie potentielle du complexe phosphinocétène et CF_3OH possède quatre minima correspondant aux différents adduits à liaison hydrogène (Figure 2.4). L'analyse de la géométrie et de l'énergie relative de ces espèces montre qu'uniquement deux adduits **60a** et **60b** de CF_3OH avec l'atome d'oxygène du ligand cétène peuvent être impliqués dans la réaction. Les deux autres adduits, où le CF_3OH est lié à l'atome de manganèse (**60c**) ou au ligand carbonyl organométallique (**60d**), ne sont pas produisibles.

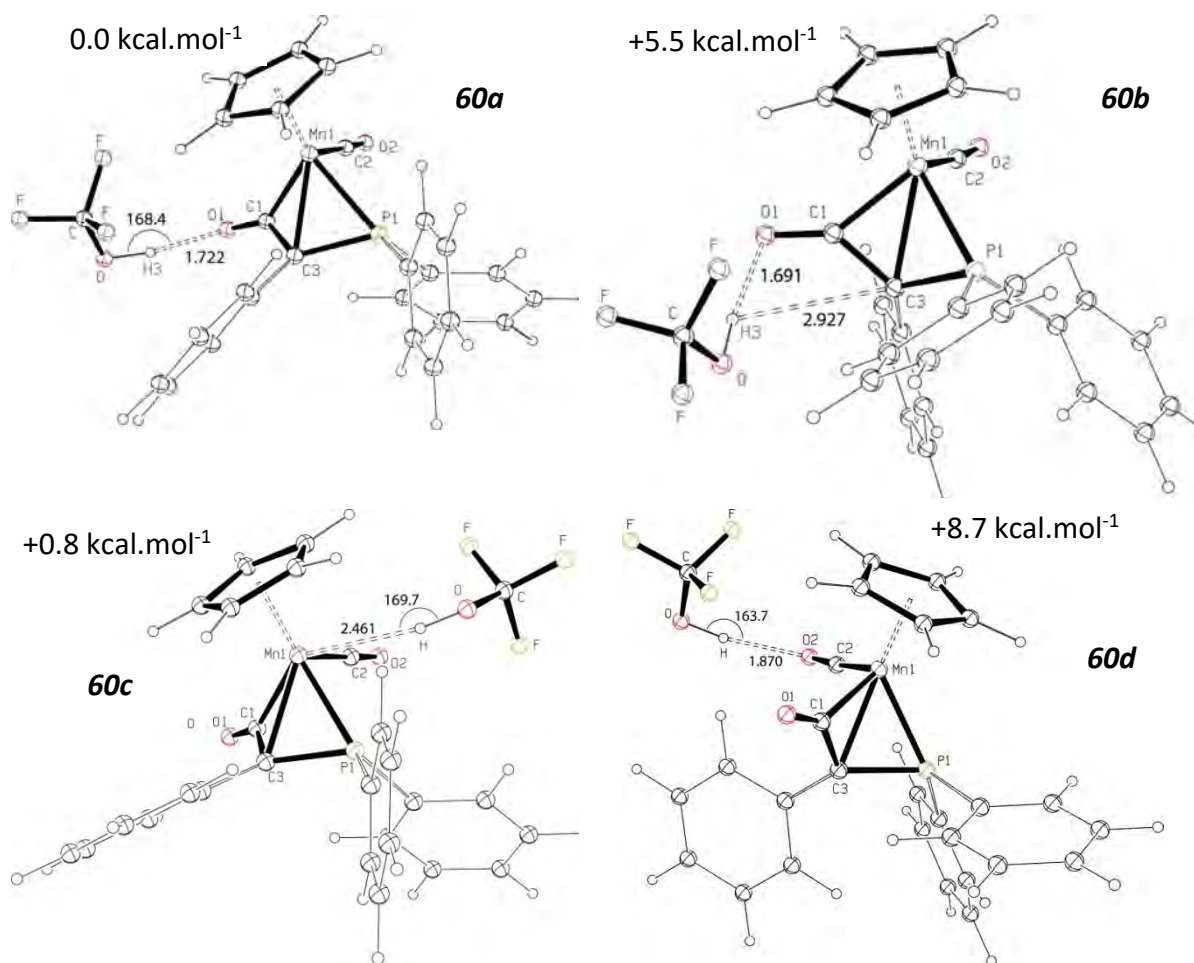


Figure 2.4. Structure optimisée des adduits à liaison hydrogène entre le complexe phosphinocétène et CF_3OH

Les complexes **60a** et **60b** diffèrent principalement par l'orientation de la molécule de CF_3OH et par la géométrie autour de l'atome de manganèse (l'angle OC-Mn-CO valant 80° et 105° , respectivement) et peuvent s'intervertir dans un mode essentiellement sans barrière. De plus, il est important de noter que dans le complexe **60b**, l'atome d'hydrogène du CF_3OH est proche de l'atome de carbone C3 du ligand cétène (2.93 \AA), facilitant le transfert de proton et la rupture de la liaison $\text{C}=\text{C}$ simultanée avec une énergie de l'état de transition (**TS**) de $16.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Figure 2.5). La modélisation en tenant compte du solvant (méthode SMD, dichlorométhane) conduit à la stabilisation du produit final et à une réaction thermodynamiquement favorable. Malgré la légère déstabilisation de l'adduit **60b** dans le CH_2Cl_2 ($+7.4$ contre $+5.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ en phase gazeuse), la barrière pour la transformation du complexe **60b** en $[\mathbf{57}]\text{BF}_4$ n'est que de $3.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ce qui est en accord avec l'observation expérimentale d'une réaction rapide à basse température.

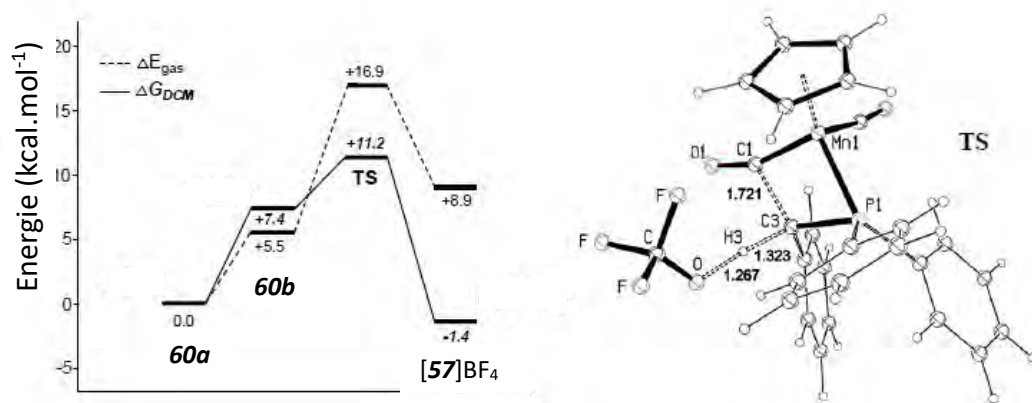


Figure 2.5. Profil énergétique (M06/cc-pVDZ) pour la protonation du complexe phosphinocétène du manganèse(I) avec CF₃OH en phase gaz (pointillés) et en solution (CH₂Cl₂, méthode SMD, trait plein) et géométrie de l'état de transition

Quelques exemples de complexes méthylènéphosphonium cationiques de tungstène avaient été précédemment décrits dans la littérature. Il avaient été préparés par protonation des complexes η^2 -phosphinocarbène **61**⁵⁸ (Schéma 2.24) et oxaphosphirane **63**^{59,60} (Schéma 2.25).

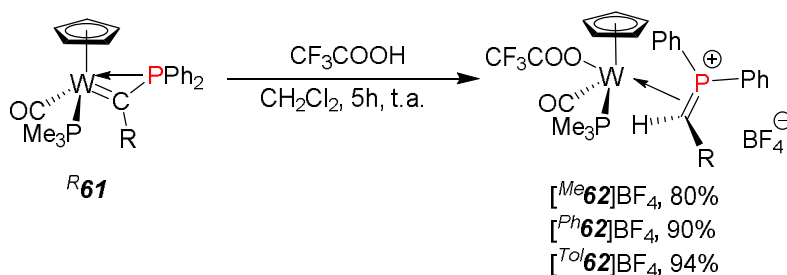


Schéma 2.24. Synthèse de complexe méthylènéphosphonium de tungstène(II) [**62**]^RBF₄ par protonation de complexes η^2 -phosphinocarbène **61**

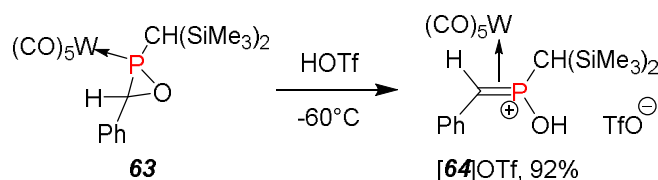


Schéma 2.25 : Synthèse d'un complexe méthylènéphosphonium de tungstène(0) [**64**]^{OTf} par protonation d'un complexe d'oxaphosphirane **63**

Une méthode d'accès à des complexes neutres de méthylènéphosphonium consiste en une activation de la liaison C–H depuis un substituant d'un ligand phosphine coordonné à un centre métallique riche en électrons (Schéma 2.26).^{61–68} Alors que cette approche fonctionne pour une large palette de métaux de transition (Tableau 2.1), le choix de la phosphine est dans la plupart des cas limité à la triméthylphosphine PMe₃ avec un seul exemple d'activation de PnPr₃ dans le complexe de platine [(PnPr₃)₂Pt(B₁₀C₂H₁₀Ph)].⁶⁹

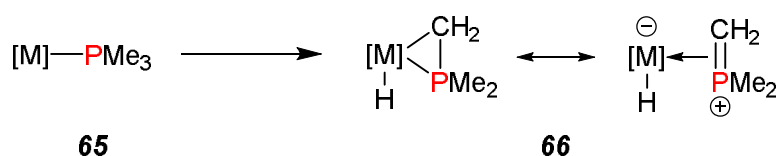


Schéma 2.26. Préparation de complexes méthylènegosphonium neutres par addition oxydante d'une liaison C–H dans le ligand triméthylphosphine coordonné

[M]	Cp ₂ ZrCl	Ta(PMe ₃) ₃ (η ² -CH-PMe ₂)	W(PMe ₃) ₄	CpRe(PMe ₃)	Fe(PMe ₃) ₃	Ru(PMe ₃) ₃	Os(PMe ₃) ₃	Co(PMe ₃) ₃
Rdt (%)	65	11	40	20	95	82	68	91

Tableau 2.1. Rendements obtenus pour les complexes méthylènegosphonium neutres **66** par addition oxydante d'une liaison C–H de triméthylphosphine coordonné

Les sels de méthylènegosphonium $\text{R}_2\text{P}^+=\text{CR}'\text{R}''$ existent aussi à l'état libre. Contrairement aux analogues azotés, les sels d'iminium $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'_2^+$ très importants pour la synthèse organique^{70–75} dont l'organocatalyse,^{76–80} ces composés ont été relativement peu étudiés. Le premier exemple de méthylènegosphonium, **[68]OTf**, a été préparé en 1991 dans le groupe de G. Bertrand par alkylation d'un phosphinocarbone stable avec le triméthylsilyl triflate (Schéma 2.27, (a)).^{81,82} L'alkylation de l'atome de phosphore dans le phosphaaalcène **69** avec le méthyl triflate conduit également à une espèce méthylènegosphonium, **[70]OTf**, (Schéma 2.27, (b)) qui est stable en solution jusqu'à 80°C mais qui se décompose après évaporation du solvant.⁸³

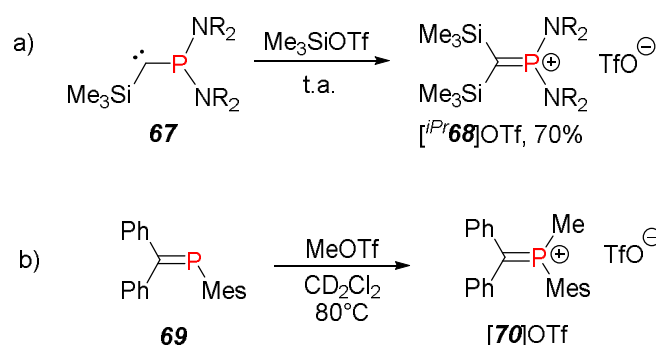


Schéma 2.27. Synthèse de sels de méthylènegosphonium libres par alkylation de phosphino carbènes ou d'un phosphaaalcène

L'autre approche synthétique consiste en l'abstraction par un acide de Lewis d'un chlorure dans l'ylure de Wittig chloré **73** (Schéma 2.28).^{82,84–87} Dans le cas du dérivé borylé **77**, le produit **[78]GaCl₄** initialement formé se réarrange spontanément au dessus de –40°C pour donner le méthylènegosphonium borylé **[79]GaCl₄** avec 73% de rendement.

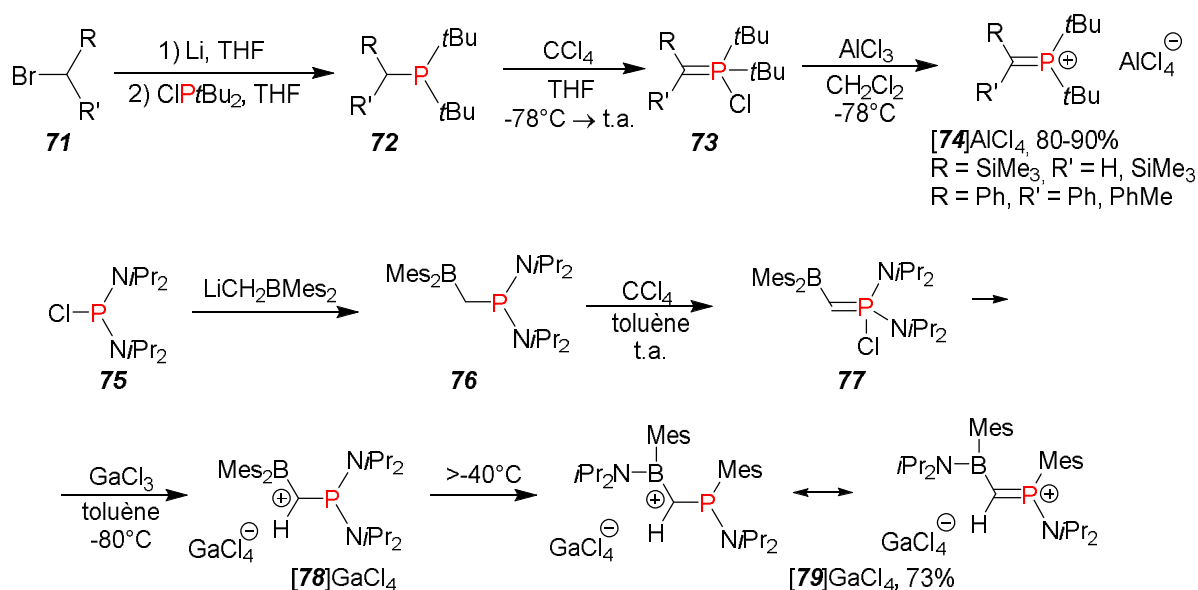


Schéma 2.28. Synthèse de sels méthylènéphosphonium par abstraction d'un chlorure sur un ylure de phosphonium

Finalement, les composés méthylènéphosphonium zwitterioniques **80-82** peuvent être préparés par activation par une paire de Lewis frustrée à partir de boranes et de vinylphosphines (Schéma 2.29).^{88,89}

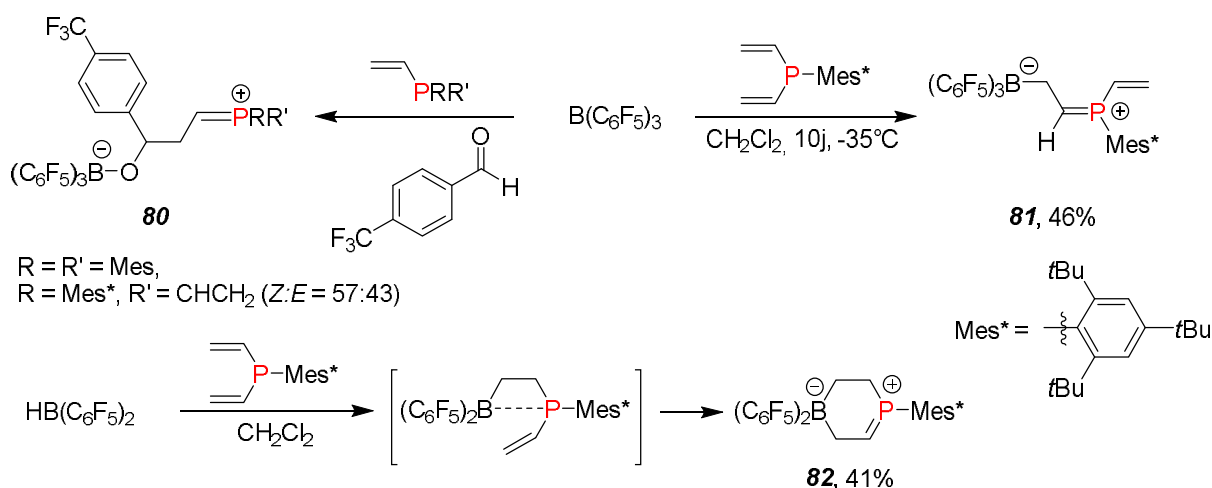


Schéma 2.29. Application du concept de paire de Lewis frustrée à la synthèse de sels de méthylènéphosphonium

Les sels de méthylènéphosphonium sont généralement très réactifs grâce à la présence de la double liaison C=P polarisée (Schéma 2.30) et participent facilement à des réactions de cycloaddition [2+2]^{83,90} et [2+4],^{85,87,91} des réactions éne,^{87,91} ou des cyclisations électrocycliques avec des cycles arène.^{91,92}

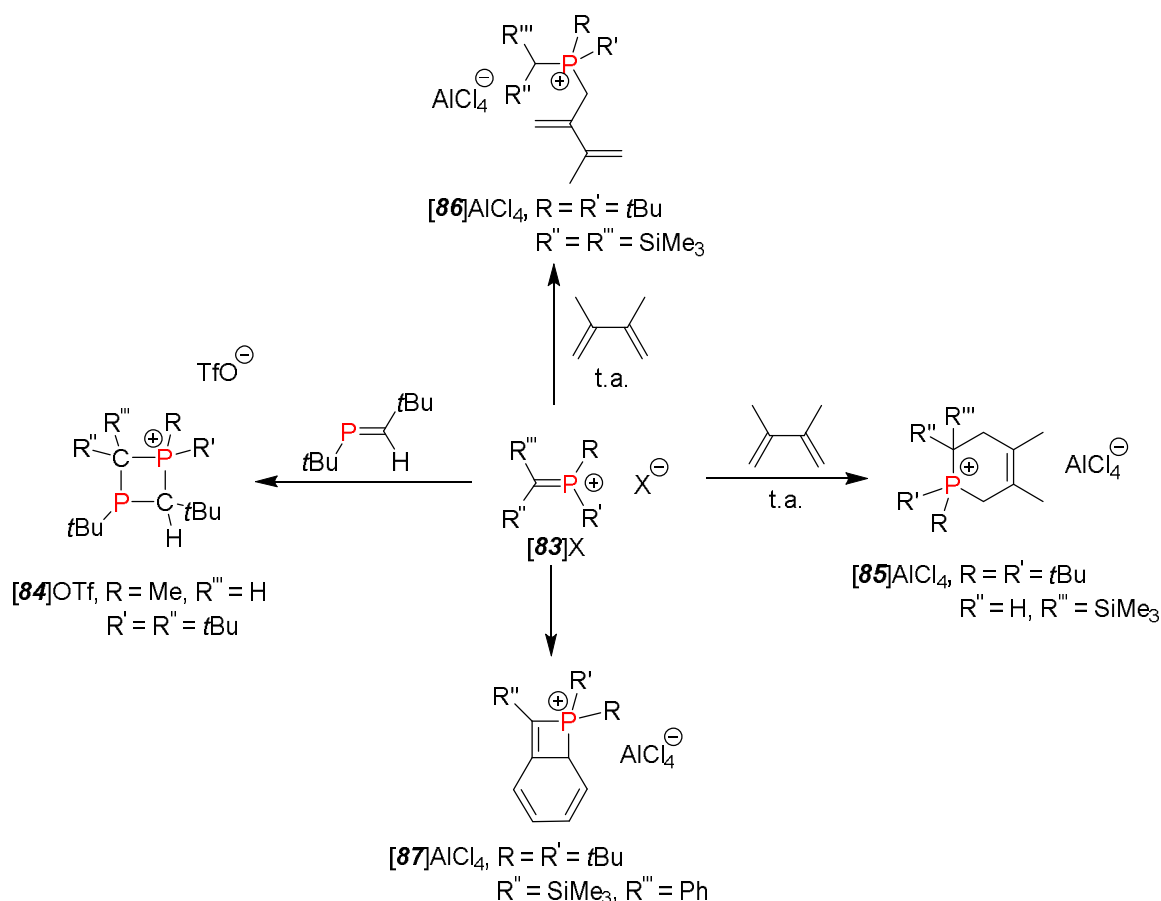


Schéma 2.30. Réactivité de sels de méthylènegphosphonium

Ces composés sont également des intermédiaires clé dans des réarrangements stéréosélectifs d'ylure de phosphonium **73** en phosphaalcènes **89**⁹³ et dans la réaction de type phospho-Stork entre des vinylphosphines et des cétones α,β -insaturés non-énolisables (Schéma 2.31).⁸⁸

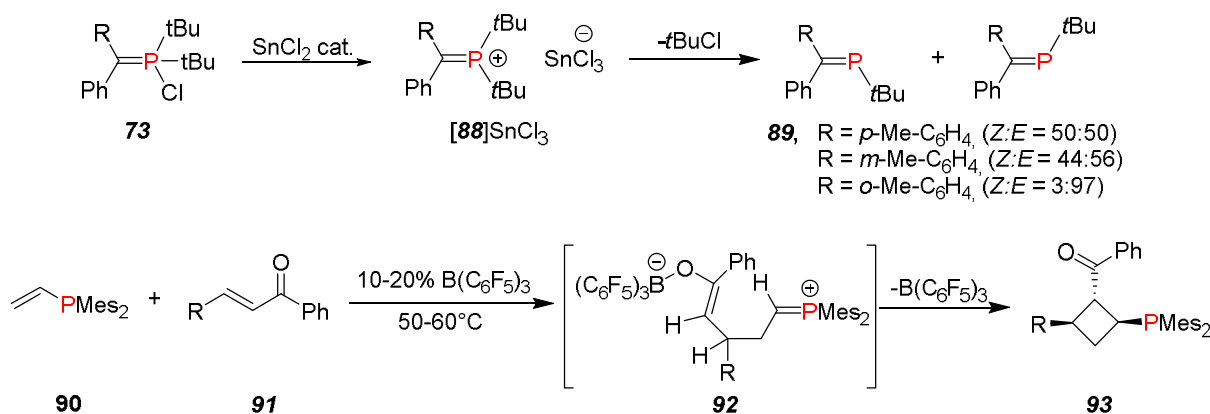


Schéma 2.31. Réarrangement stéréosélectif d'ylures de phosphonium et réaction de phospho-Stork mettant en jeu des sels de méthylènegphosphonium en tant qu'intermédiaires

Il est important de noter, que la polarisation de la liaison double $C=P$ dans les sels de méthylènegphosphonium libres $R_2P^+=CR'R''$ **[83]X** est inversée par rapport à celle de la liaison $C=N$ dans les sels d'iminium $R_2N^+=CR'R''$ **[95]X** à cause d'une plus faible électronégativité du

2.32).⁸¹

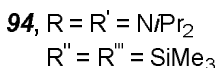


Schéma 2.32. Réactivité comparée des sels d'iminium et de méthylènegphosphonium vis-à-vis de nucléophiles

(Schéma 2.33).⁵⁹



Schéma 2.33. Synthèse et réarrangement du complexe de méthylènegphosphonium de tungstène [97]BF₄

repolarisation formelle de la double liaison C=P suite à la coordination au manganèse.



Schéma 2.34. Réactivité du complexe méthylènegphosphonium du manganèse(I) $[57]\text{BF}_4$ vis-à-vis de nucléophiles

vis-à-vis de nucléophiles a été rationalisée d'un point de vue théorique alors que cette thèse était en développement au travers d'une collaboration avec Dr Oleg A. FILIPPOV (Institut

Nesmeyanov des Composées Organoéléments de l'Académie des Sciences de la Russie, Moscou) et Dr Israël FERNANDEZ (Universidad Complutense, Madrid), en prenant l'addition d'un chlorure au cation **[57]⁺** comme modèle. La modélisation de cette réaction a révélé que l'attaque du nucléophile est possible sur l'atome de carbone comme sur l'atome de phosphore du ligand méthylènegphosphonium pour donner soit le complexe phosphine **101**, soit le complexe σ -alkyle zwitterionique **100**, respectivement (Schéma 2.35). Dans les deux cas, la réaction peut être décrite comme étant une substitution nucléophile de type S_N2, le fragment Cp(CO)₂Mn jouant la rôle de groupe partant. Alors que les barrières énergétiques pour les états de transition **TS1-A** et **TS1-B** responsables de l'attaque nucléophile sur le phosphore et le carbone sont assez faibles, la réaction est dans le second cas thermodynamiquement très favorable et irréversible.

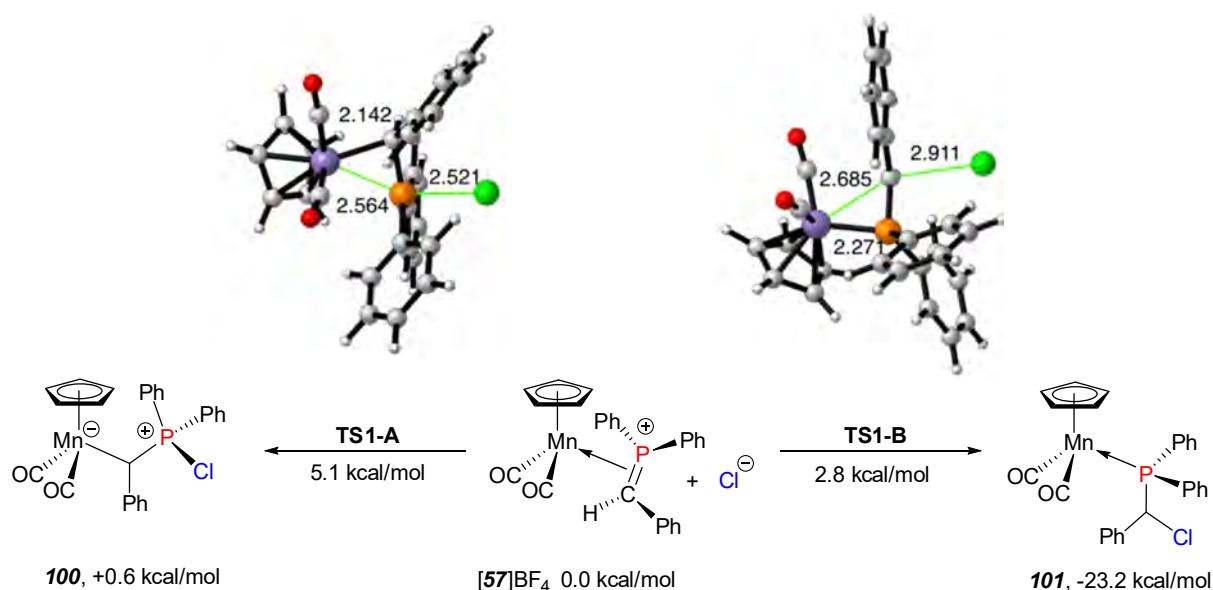


Schéma 2.35. Modélisation par DFT (M06/cc-pVDZ, SMD (CH₂Cl₂)) de la réaction du complexe **[57]BF₄** avec Cl⁻

Une analyse plus approfondie des paramètres d'activation de ces réactions selon la méthode de "strain activation analysis" ⁹⁵ a montré que c'est l'énergie de déformation qui contrôle la réactivité du complexe méthylènegphosphonium avec le nucléophile, bien plus que toutes autres interactions de nature électrostatique et/ou orbitaire (Figure 2.6).

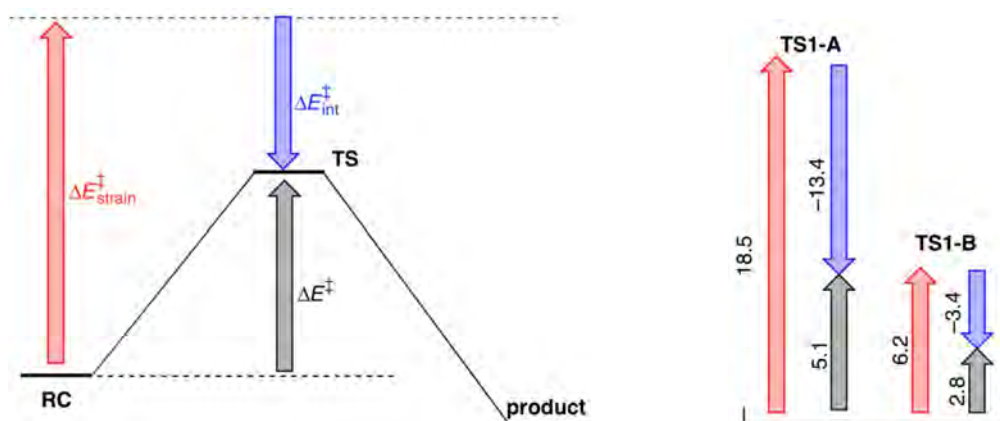


Figure 2.6. Analyse des énergies pour les états de transition de la réaction du complexe **[57]BF₄** avec Cl⁻ en utilisant la méthode de "strain activation analysis"

La construction des ligands méthylène phosphonium dans la sphère de coordination du manganèse à partir de briques très accessibles combinée à l'umpolung formel de la liaison C=P conduisant à des complexes de phosphines desquels les phosphines pouvaient très facilement être libérées par photolyse offrait de larges perspectives en termes de synthèse de ligands originaux et c'est ce à quoi cette thèse va in fine être consacrée (Figure 2.7)

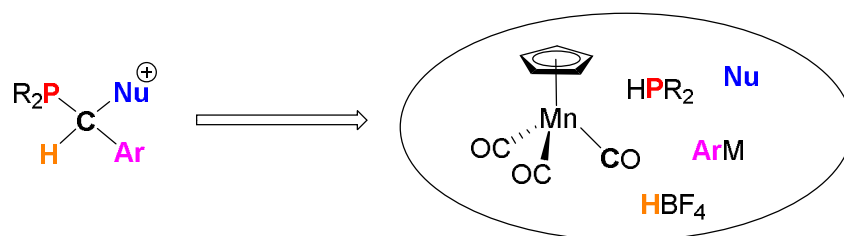


Figure 2.7. Représentation des synthons pour la formation de composés organophosphorés

V. Optimisation du protocole de synthèse des complexes méthylène phosphonium de manganèse(I) *

Les deux composants essentiels pour la préparation d'un complexe méthylène phosphonium du manganèse sont *i*) un complexe carbyne du manganèse(I) et *ii*) une phosphine secondaire. Le complexe carbyne **[3]BCl₄** est synthétisé en deux étapes (Schéma 2.36) à partir du cymantène **1**, acheté en qualité technique comme antidétonant pour l'essence (coût approximatif de 24 €/kg) et purifié par recristallisation dans l'hexane à – 20°C. La première étape consiste en la préparation de l'alkoxycarbène **2** par l'attaque nucléophile du phényllithium sur le ligand carbonyle, suivi d'une alkylation de l'intermédiaire σ -acyl anionique $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OLi}]$ avec le sel de Meerwein $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$. Cette synthèse peut être effectuée à grande échelle avec un rendement 82-90%, typiquement sur 190 mmol en utilisant la totalité d'une solution commerciale de 100 mL de PhLi à 1.9M dans le Bu₂O.

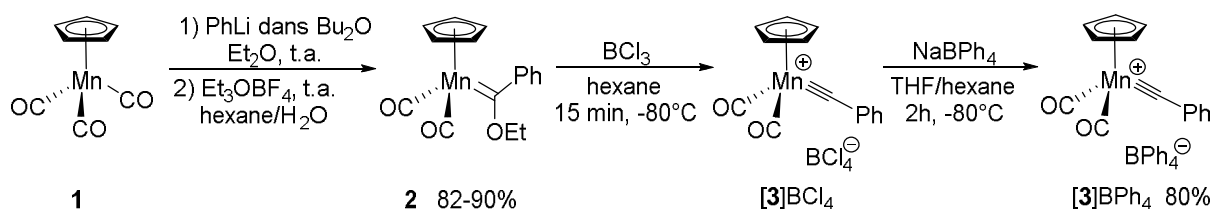


Schéma 2.36. Synthèse du complexe phénylcarbyne de manganèse **[3]BPh₄**

Le complexe carbyne **[3]BCl₄** est généré de manière quantitative par abstraction du groupement éthoxy dans **2** avec 2.2 équivalents de BCl₃ dans l'hexane à basse température. Alors que le complexe carbyne **[3]BCl₄** n'est stable qu'à une température inférieure à –40°C,

* A partir de ce point, nous numérotions les (pré-)ligands et les complexes en gras non-italique

le dérivé [3]BPh₄ obtenu par métathèse d'anion avec NaBPh₄ peut être isolé avec un rendement autour de 80%. Ce complexe parfaitement stable à l'état solide vis-à-vis de l'air et de l'humidité peut être conservé pendant des mois à -20 °C sans aucune décomposition. En solution, il conserve un caractère électrophile extrêmement marqué.

Les phosphines secondaires ^R6 portant des substituants avec des propriétés électroniques et stériques variables sont facilement accessibles (Schéma 2.37) ou même dans certains cas commerciales (Ph₂PH, Cy₂PH). Les dialkylphosphines ^R6 (R = *i*Pr, *t*Bu)^{96,97} et diaminophosphine ^{NiPr}2⁶ ⁹⁸ ont été préparées en deux étapes par réaction de PCl₃ avec deux équivalents de réactifs de Grignard ou un excès de *i*Pr₂NH, respectivement, suivie par une réduction des chlorophosphines intermédiaires avec LiAlH₄. Pour faciliter son isolation, *t*Bu₂PH a été protonée avec HBF₄ pour obtenir le phosphonium [tBu₂PH₂]⁺BF₄⁻ [^{tBu}6-H]⁺BF₄⁻ facilement manipulable à l'air et pouvant libérer la phosphine désirée par réaction avec une amine. La préparation à grande échelle de la diphénylphosphine, la plus courante dans cette chimie, a été effectuée par la rupture de la liaison P-C dans le PPh₃ avec le lithium métallique et l'hydrolyse du phosphore.⁹⁹

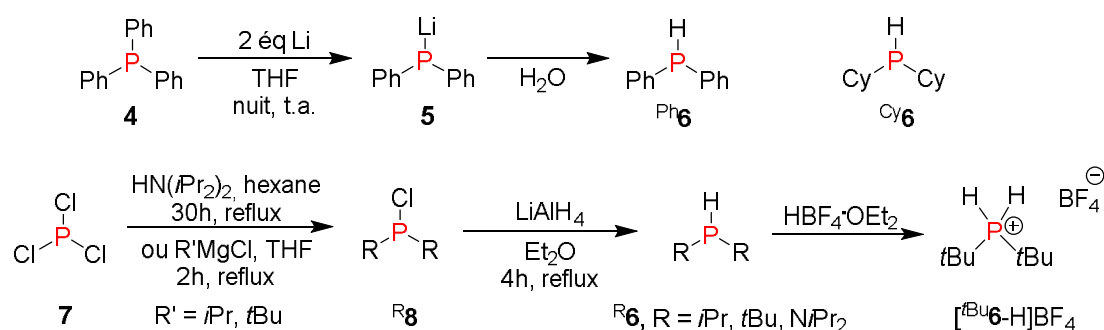


Schéma 2.37. Synthèse des phosphines secondaires acycliques

La préparation du *trans*-2,5-diphénylphospholane **17**, un des motifs privilégiés en catalyse énantiosélective, a été effectuée en quatre étapes avec un rendement global de 23% (Schéma 2.38).^{100,101} La première étape consiste en une cycloaddition [4+1] de type McCormack entre le 1,4-diphénylbutadiène et l'intermédiaire phosphénium [Me₂NP⁺Cl]AlCl₄ généré à partir de dichloroaminophosphine **10** et AlCl₃ pour donner après hydrolyse le 1-amino-1-oxophospholène **11**. L'hydrogénation de ce produit catalysée par le palladium sur charbon, suivi par l'isomérisation du dérivé *meso*-1-amino-1-oxophospholane **12** en son isomère racémique **13** en présence de méthylate de sodium, amène à la formation de l'acide phosphinique **14** après hydrolyse avec HCl. Enfin, le *trans*-2,5-diphénylphospholane cible peut être préparé par une séquence de formation de chlorophosphinoxyde **16** avec le chlorure d'oxalyle suivi d'une réduction avec LiAlH₄. Il est important de signaler que l'acide phosphinique racémique **14** peut être résolu avec de bons rendements et une pureté optique de plus de 99% par cristallisation de ses sels de quinine dans le méthanol, suivi d'un traitement basique avec une solution de NaOH aqueux.

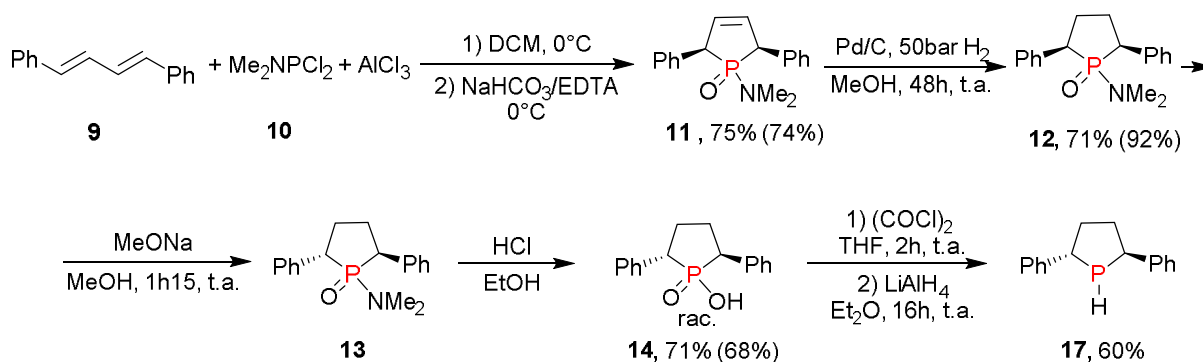


Schéma 2.38. Synthèse du 2,5-diphénylphospholane **17**

Le premier protocole utilisé pour la préparation des complexes η^3 -phosphinocétène de manganèse(I), précurseurs directs des complexes de méthylènegphosphonium cibles, a été basé sur l'utilisation du complexe carbyne stable **[3]BPh₄** et du DBU comme base dans le dichlorométhane (Schéma 2.39).

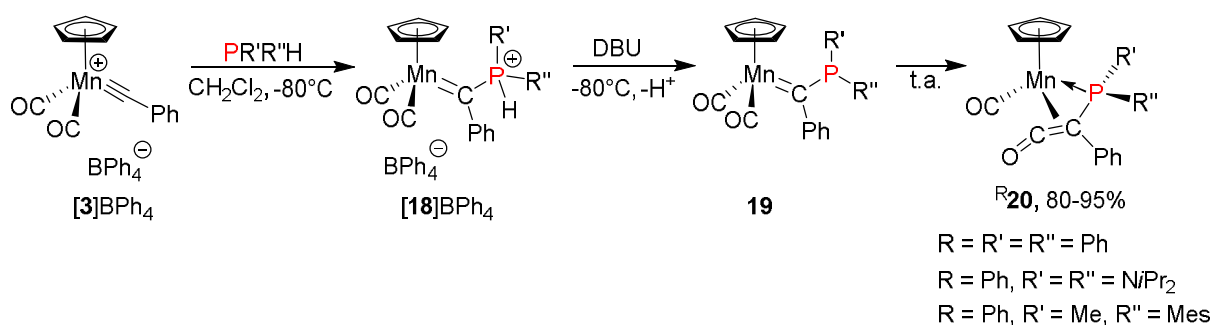


Schéma 2.39. Méthode initiale pour la synthèse des complexes phosphinocétène de manganèse(I) **R²⁰**

Alors que cette méthode s'est révélée assez efficace à l'échelle de 2-3 mmol, nous avons décidé d'optimiser la préparation des complexes phosphinocétène **20** en cherchant à augmenter l'échelle de synthèse, réduire le nombre d'étapes et éviter les réactifs coûteux (NaBPh₄, DBU,...). Dans un premier temps, nous avons essayé de remplacer uniquement le complexe **[3]BPh₄** par son analogue **[3]BCl₄** généré directement à partir de l'alkoxycarbène **2** et nous avons bien observé la formation quantitative par spectroscopie IR du complexe η^3 -phosphinocétène **Ph²⁰** à basse température après ajout de la phosphine secondaire suivie de DBU. Malheureusement, le produit se dégrade très rapidement lors de l'étape de purification sur colonne d'alumine pour donner un mélange de complexes non-identifiés. Le changement de solvant du CH₂Cl₂ vers le THF non seulement augmente largement la stabilité du produit **Ph²⁰** en solution mais permet aussi de filtrer le mélange réactionnel sur alumine neutre, pour enlever les dérivés des sels de BCl₄⁻ donc la présence est très néfaste, sans observer de décomposition notable. En vue de préserver la stabilité de **Ph²⁰** en présence d'un excès éventuel de base, nous avons remplacé le DBU par une autre amine non-nucléophile, la base d'Hünig (*i*Pr₂NEt), peu coûteuse et assez volatile sous vide pour faciliter le traitement.

Le protocole optimisé pour la synthèse des complexes méthylènegphosphonium **[R²¹]BF₄** est présenté sur le Schéma 2.40. Les complexes phosphinocarbène **R¹⁹** sont préparés

dans le THF à -80°C par addition d'une solution contenant la phosphine secondaire et cinq équivalents de $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ à la suspension de carbyne $[\mathbf{3}]\text{BCl}_4$ fraîchement préparée. Pour le complexe $^{t\text{Bu}}\mathbf{19}$, l'addition d'un 6^{ème} équivalent de base d'Hünig est nécessaire pour générer *in situ* la phosphine secondaire par déprotonation du sel phosphonium $[\text{}^{t\text{Bu}}\mathbf{6}\text{-H}]\text{BF}_4$ utilisé comme réactif à la place de $t\text{Bu}_2\text{PH}$. Dans le cas de la diaminophosphine $^{\text{NiPr}2}\mathbf{6}$ très encombrante, la solution est gardée à -40°C pendant deux heures pour parachever la réaction. Ensuite, le mélange réactionnel est rapidement filtré à -80°C sur une courte colonne d'alumine neutre afin d'éliminer les sels de BCl_4^- présents dans le milieu, pour donner après réchauffement à température ambiante les complexes phosphinocétène $\mathbf{R20}$ comme produits majoritaires, accompagnés d'une certaine quantité de sel $[\text{}i\text{Pr}_2\text{N}(\text{H})\text{Et}]\text{Cl}$ issus de l'hydrolyse partielle de BCl_4^- sur la colonne. Alors que ce mélange peut être facilement séparé par extraction avec l'éther pour le complexe $^{\text{NiPr}2}\mathbf{20}$, pour les autres, l'élimination complète de tous les sels n'était pas possible à cause de la solubilité significative de $[\text{}i\text{Pr}_2\text{N}(\text{H})\text{Et}]\text{Cl}$ même dans le toluène. Pour surmonter ce problème, nous avons effectué une extraction avec un mélange toluène/solution aqueuse 1M de NaOH sous atmosphère inerte permettant de séparer d'une manière efficace les complexes phosphinocétène qui restent dans la phase organique alors que tous les sels passent dans la phase aqueuse. Il est alors possible d'utiliser les complexes phosphinocétène $\mathbf{R20}$ bruts obtenus après évaporation du toluène sous vide pour la préparation des complexes de méthylènegphosphonium $[\mathbf{R21}]\text{BF}_4$ avec $\text{R} = \text{Ph}$, $i\text{Pr}$, et NiPr_2 mais dans les autres cas, il est plus pratique de purifier les complexes phosphinocétène par cristallisation pour éviter les problèmes ultérieurs lors la purification des complexes méthylènegphosphonium cibles.

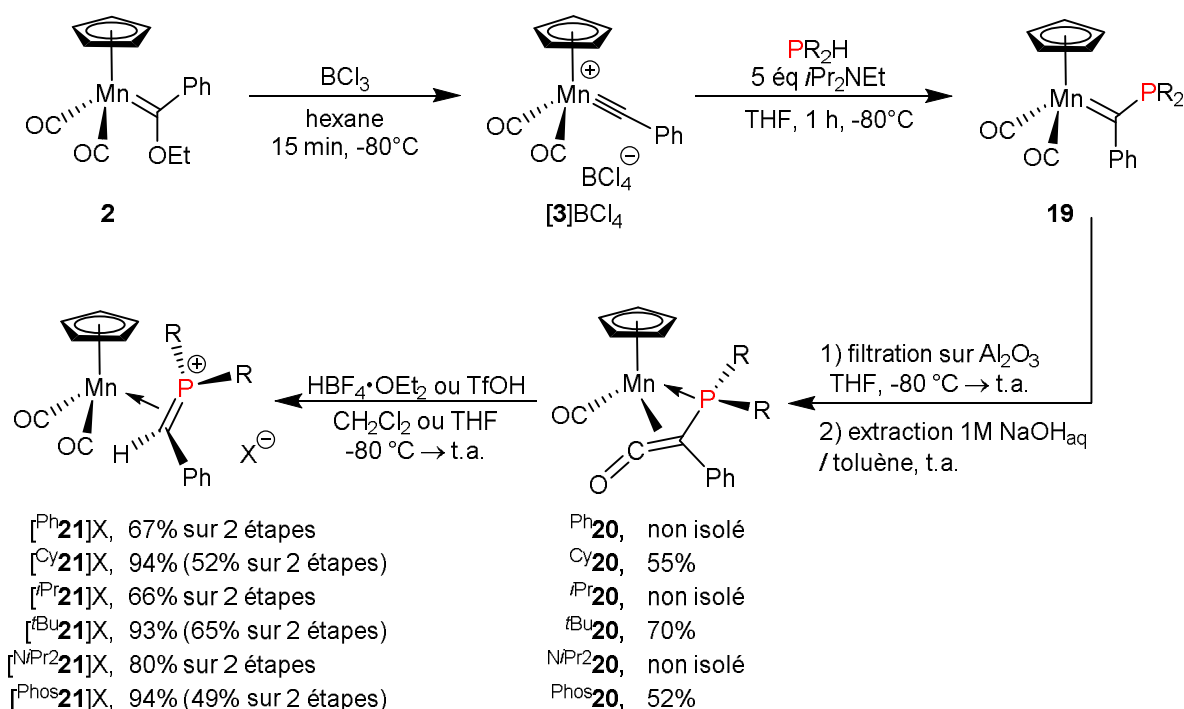


Schéma 2.40. Synthèse optimisée des complexes méthylènegphosphonium de manganèse(I) $[\mathbf{R21}]\text{X}$

A titre d'exemple, le complexe phosphinocétène brut **Cy20** contient une quantité non-négligeable (18% rendement isolé) de complexe diphosphine **23** obtenu par attaque nucléophile de la dicyclohexylphosphine sur l'atome de carbone électrophile du complexe phosphinocarbène **Cy19** suivi par un transfert de proton de l'intermédiaire zwitterionique (Schéma 2.36). La protonation de ce mélange induit la formation de deux complexes cationiques [**Cy21**] BF_4 et [**24**] BF_4 difficilement séparables par cristallisation.

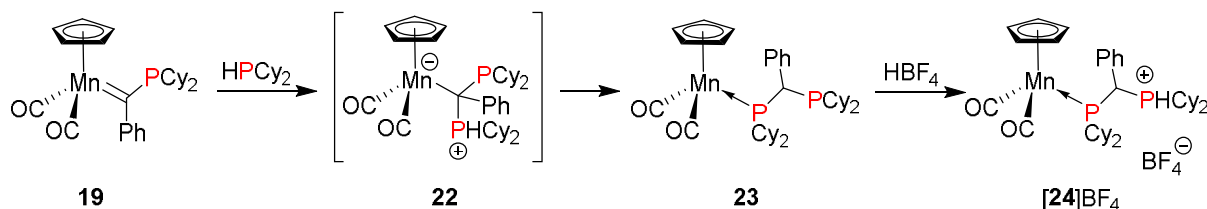


Schéma 2.41. Complexe diphosphine **23** formé lors de la synthèse du complexe phosphinocétène **Cy20**

Les données de spectroscopies infrarouge et RMN pour les deux nouveaux complexes phosphinocétène **tBu20** et **Phos20**, ainsi que pour ceux préparés précédemment sont présentés dans les tableaux 2.2 et 2.3. Les spectres infrarouge en solution de ces composées mettent en évidence une bande intense ν_{CO} pour le ligand carbonyle et plusieurs bandes larges $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ dans la région de $1750\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ pour le ligand cétène. Les fréquences de la bande ν_{CO} pour les complexes **R20** ($\text{R} = \text{alkyle}, \text{NR}_2$) sont $14\text{--}18\text{ cm}^{-1}$ plus basse que celle du complexe **Ph20**, ce qui traduit le caractère moins donneur du groupement PPh_2 par rapport aux motifs dialkyl- et diaminophosphine.

Complexe	Ph 20	Cy 20	<i>i</i> Pr 20	<i>t</i> Bu 20	NiPr 20	Phos 20
$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1})$	1932	1914	1915	1916	1918	1925

Tableau 2.2. Fréquence de vibration de la bande ν_{CO} dans les complexes **R20** en solution dans le dichlorométhane

Complexe	Ph 20	Cy 20	<i>t</i> Bu 20	NiPr 20	Phos 20
$\delta^{31}\text{P}$ (ppm)	25.9	36.8	55.5	110.4	68.7
$\delta^1\text{H}$ Cp	4.65	4.52	4.88	4.63	4.15
$\delta^{13}\text{C}$ P–C=C=O ($^2J_{\text{CP}}$ (Hz))	238.6 (24.4)	239.1 (21.2)	245.1 (21.5)	237.5 (28.5)	240.2 (23.6)
$\delta^{13}\text{C}$ Mn–CO ($^2J_{\text{CP}}$ (Hz))	231.6 (34.8)	234.9 (31.7)	237.6 (33.0)	234.1 (47.0)	231.9 (32.2)
$\delta^{13}\text{C}$ Cp	85.7	84.8	85.7	85.5	85.7
$\delta^{13}\text{C}$ P–C=C=O ($^1J_{\text{CP}}$ (Hz))	-28.6 (32.2)	-27.4 (22.1)	-18.5 (12.8)	-36.2 (43.0)	-30.7 (15.4)

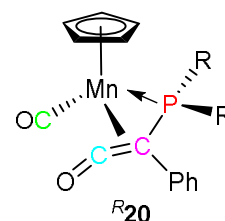


Tableau 2.3. Données de RMN caractéristiques pour les complexes **R20**

La caractérisation par RMN multi-noyaux des complexes phosphinocétène est illustrée pour le complexe **Phos20**. Le spectre de RMN ^{31}P montre un singulet à δ 68.7 ppm, déblindé de $13\text{--}32\text{ ppm}$ par rapport aux autres complexes **Cy20**, **tBu20** portant les motifs dialkylphosphines. Dans le spectre RMN ^1H (Figure 2.8), on peut distinguer le singulet à δ 4.15 ppm du ligand η^5 -cyclopentadiényle, les protons aromatiques dans la région δ 7.40–7.06 ppm et deux paires de multiplets correspondants aux signaux des groupements CH (δ 4.26–4.20 et δ 3.79–3.73 ppm)

et CH₂ (δ 2.86-2.72 et δ 2.48-2.33 ppm) du cycle 2,5-diphénylphospholane. En accord avec ces données, les atomes de carbone du cycle phospholane ne sont pas équivalents dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figure 2.9) et se présentent comme deux doublets à δ 47.7 ($^1J_{\text{PC}} = 18.5$ Hz) et δ 43.7 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 16.0$ Hz) pour les unités CH et un singulet à δ 38.9 ppm et un doublet à δ 35.1 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 8.6$ Hz) pour les unités CH₂. Les substituants phényle du fragment 2,5-diphénylphospholane ne sont pas équivalents et donnent deux doublets pour les carbones *ipso* à δ 142.1 ($^2J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz) et 137.0 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz). Le carbone *ipso* du phényle du ligand cétène est observé à δ 137.7 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 1.8$ Hz). Les atomes de carbone du cétène manifestent des déplacements chimiques très différents : le carbone C $_{\beta}$ C=C=O apparaît à très faible champ (doublet à δ 240.3 ppm avec $^2J_{\text{PC}} = 23.6$ Hz) alors que le signal du carbone C $_{\alpha}$ C=C=O est très blindé (doublet à δ -30.5 ppm avec $^1J_{\text{PC}} = 15.4$ Hz). Enfin, les signaux des ligands η^5 -cyclopentadiényle et carbonyle apparaissent classiquement à δ 85.8 ppm et à δ 232.1 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 33.6$ Hz), respectivement.

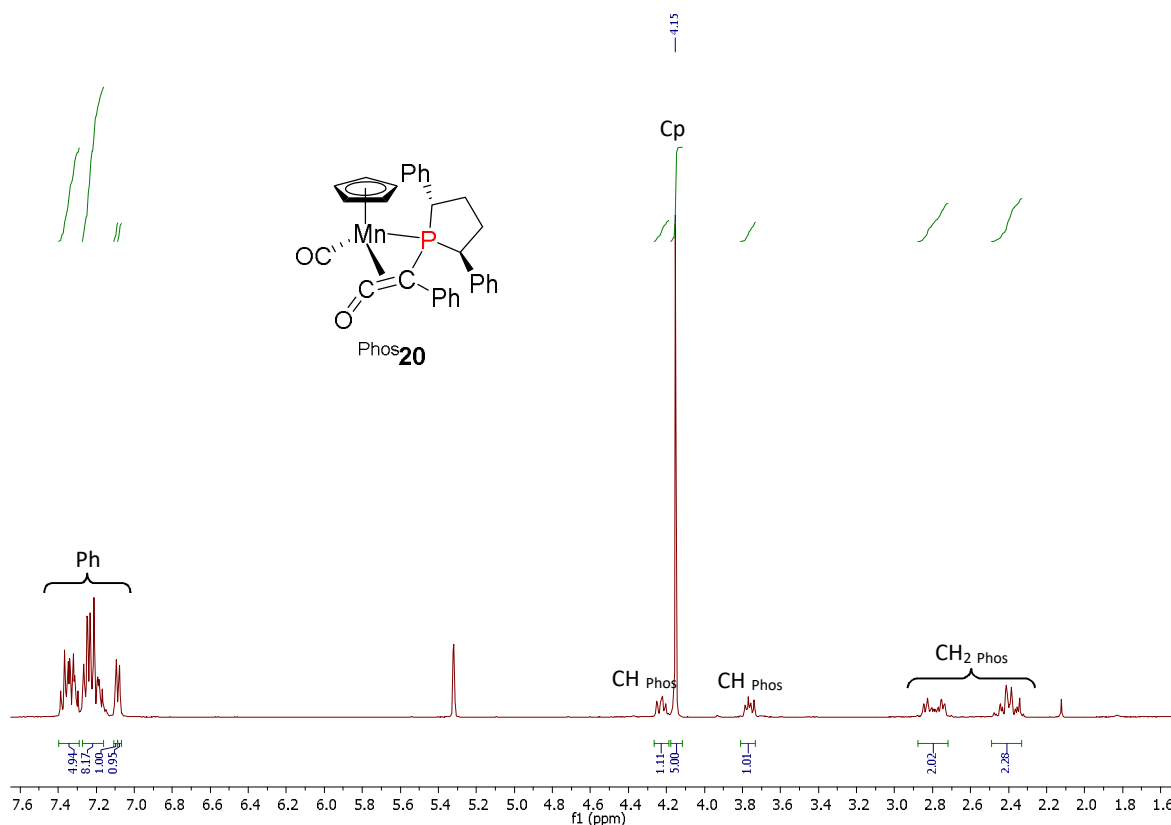


Figure 2.8. Spectre RMN ^1H du complexe phosphinocétène **Phos20** (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz, t.a.)

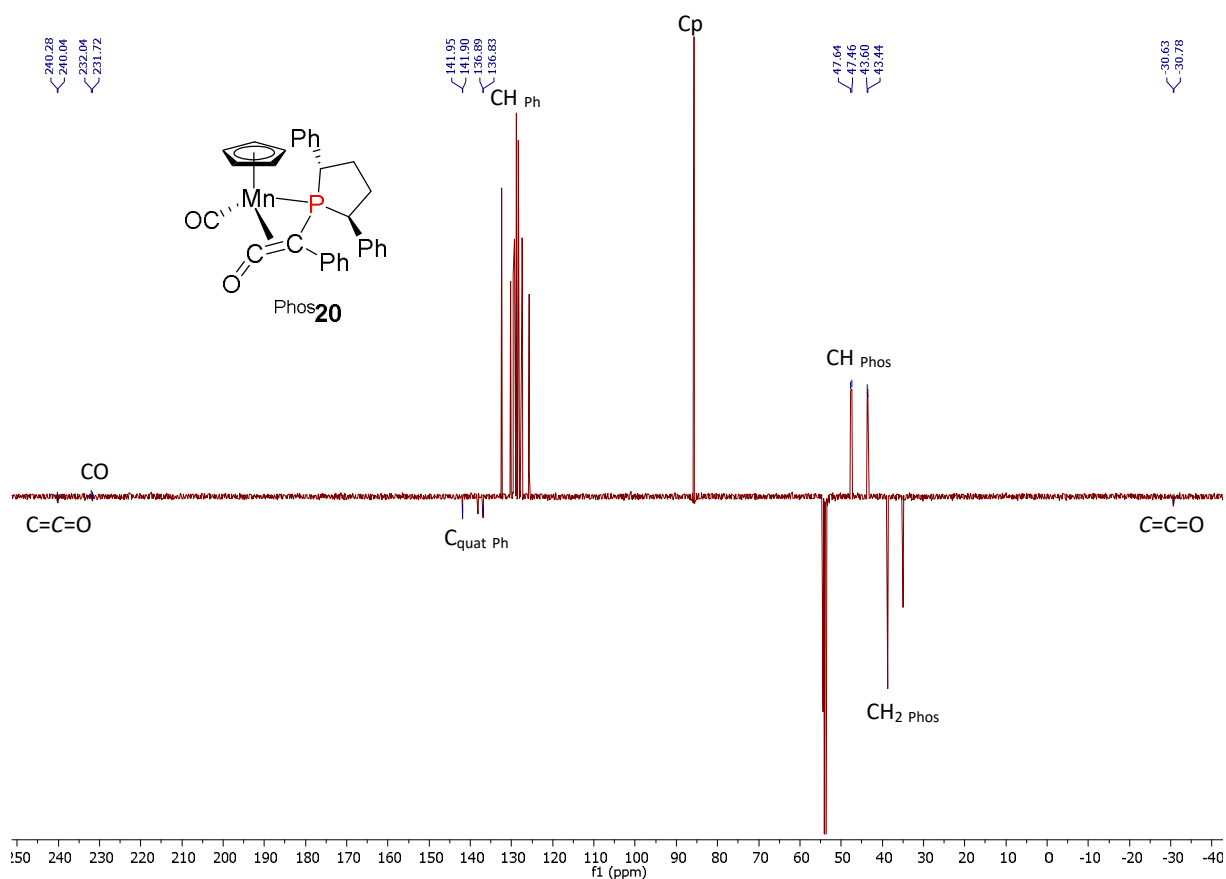


Figure 2.9. Spectre RMN ¹³C{¹H} JMOD du complexe phosphinocétène Phos²⁰ (CD₂Cl₂, 100.6 MHz, t.a.)

Le traitement des complexes phosphinocétène Ph²⁰, Cy²⁰, et NiPr²⁰ avec HBF₄ dans le dichlorométhane à basse température permet d'obtenir les complexes méthylènéphosphonium correspondants, [R²¹]BF₄, avec de bons rendements après précipitation dans un mélange CH₂Cl₂/éther. Un exemple de suivi de réaction par spectroscopie IR en solution est présenté sur la Figure 2.10. Il montre la disparition de la bande ν_{CO} à 1916 cm⁻¹ du complexe neutre ⁱPr²⁰ et l'apparition de deux bandes ν_{CO} à 2021 et 1972 cm⁻¹ du complexe méthylènéphosphonium cationique [ⁱPr²¹]BF₄, qui correspond à la transformation presque quantitative ⁱPr²⁰ → [ⁱPr²¹]BF₄.

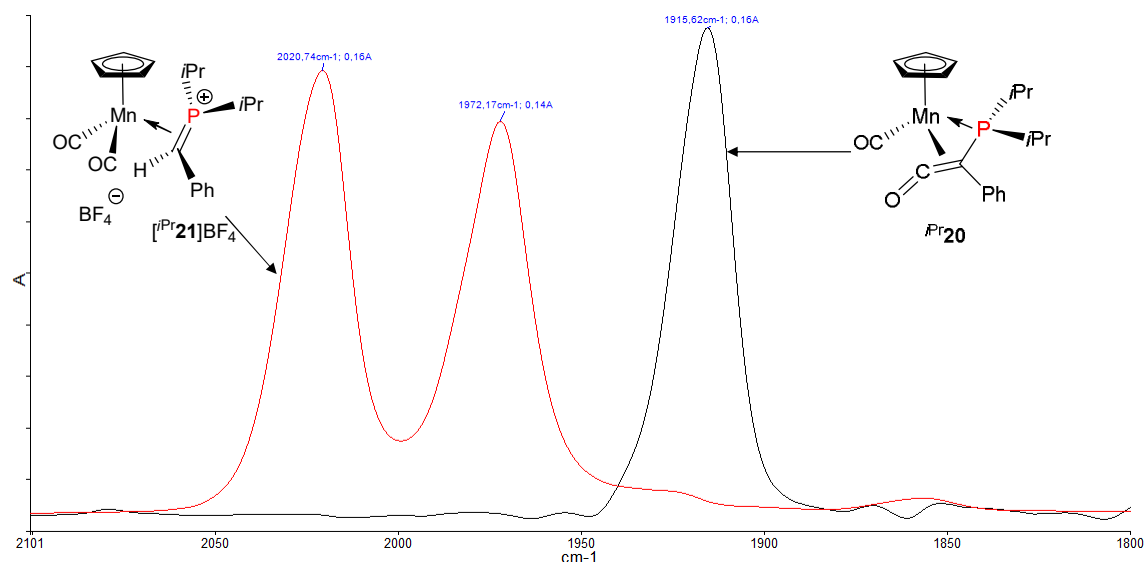


Figure 2.10. Suivi de transformation de complexe phosphinocétène $iPr20$ en complexe méthylènéphosphonium $[iPr21]BF_4$ par la spectroscopie infrarouge en solution de dichlorométhane (entre 2100 et 1800 cm^{-1})

Les premiers essais de protonation du dérivé $tBu20$ dans les mêmes conditions (CH_2Cl_2 , $-80\text{ }^{\circ}C$) n'ont amené qu'à des traces du produit désiré $[tBu21]BF_4$ et à l'observation de bandes intenses dans le spectre IR à 2127, 1636 cm^{-1} vraisemblablement attribuables au cétène $tBu_2P(H)C(Ph)=C=O$ libre (pour $Ph_2C=C=O$ $\nu_{C=C=O}$: 2100, 1600 cm^{-1}). Heureusement, la protonation de ce complexe dans le THF est bien plus sélective et conduit au complexe méthylènéphosphonium désiré avec un rendement de 93%. L'utilisation de ces dernières conditions s'est également avérée bénéfique à la préparation des complexes $[iPr21]BF_4$ et $[Phos21]BF_4$, les augmentations de rendement étant de l'ordre de 10-20%. L'acide triflique a été aussi utilisé avec succès pour la préparation du complexe $[Phos21]OTf$, ce qui a permis d'obtenir des monocristaux de ce produit exploitable pour une étude par diffraction des rayons X.

En résumé, une méthode simple et efficace de préparation des complexes méthylènéphosphonium à partir d'alkoxycarbène de Fischer **2** et d'une variété de phosphines secondaires a été mise en œuvre pour donner en 1-2 étapes les produits cibles portant des groupements différents avec des rendements globaux de 49-80% et une échelle de réaction allant jusqu'à 20 millimoles.

VI. Caractérisation spectroscopique et structurale des complexes méthylènéphosphonium de manganèse(I)

Les complexes méthylènéphosphonium de manganèse(I) se présentent comme des poudres microcristallines de couleur jaune à l'exception de $[NIPr21]BF_4$ qui est orange. Ces

produits sont facilement manipulables à l'air et peuvent être gardés pendant des mois à -20°C sans aucune décomposition.

Les spectres infrarouges des complexes méthylènephosponium en solution dans le dichlorométhane sont rassemblés dans la Figure 2.11. Dans chaque cas, on observe deux bandes ν_{CO} attendues pour ces complexes de manganèse de type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{L})$. Il est intéressant de noter que les intensités des bandes ν_{CO} symétriques sont systématiquement plus élevées que celles des bandes de vibrations ν_{CO} anti-symétriques et que ces rapports d'intensités sont en corrélation qualitative avec l'augmentation d'angle de valence OC-Mn-CO déterminé par diffraction RX (*vide infra*) passant de $85.12(18)^{\circ}$ pour $[\text{Ph}^2\mathbf{21}]\text{BF}_4$ à $88.75(8)^{\circ}$ pour $[\text{Phos}^2\mathbf{21}]\text{BF}_4$.

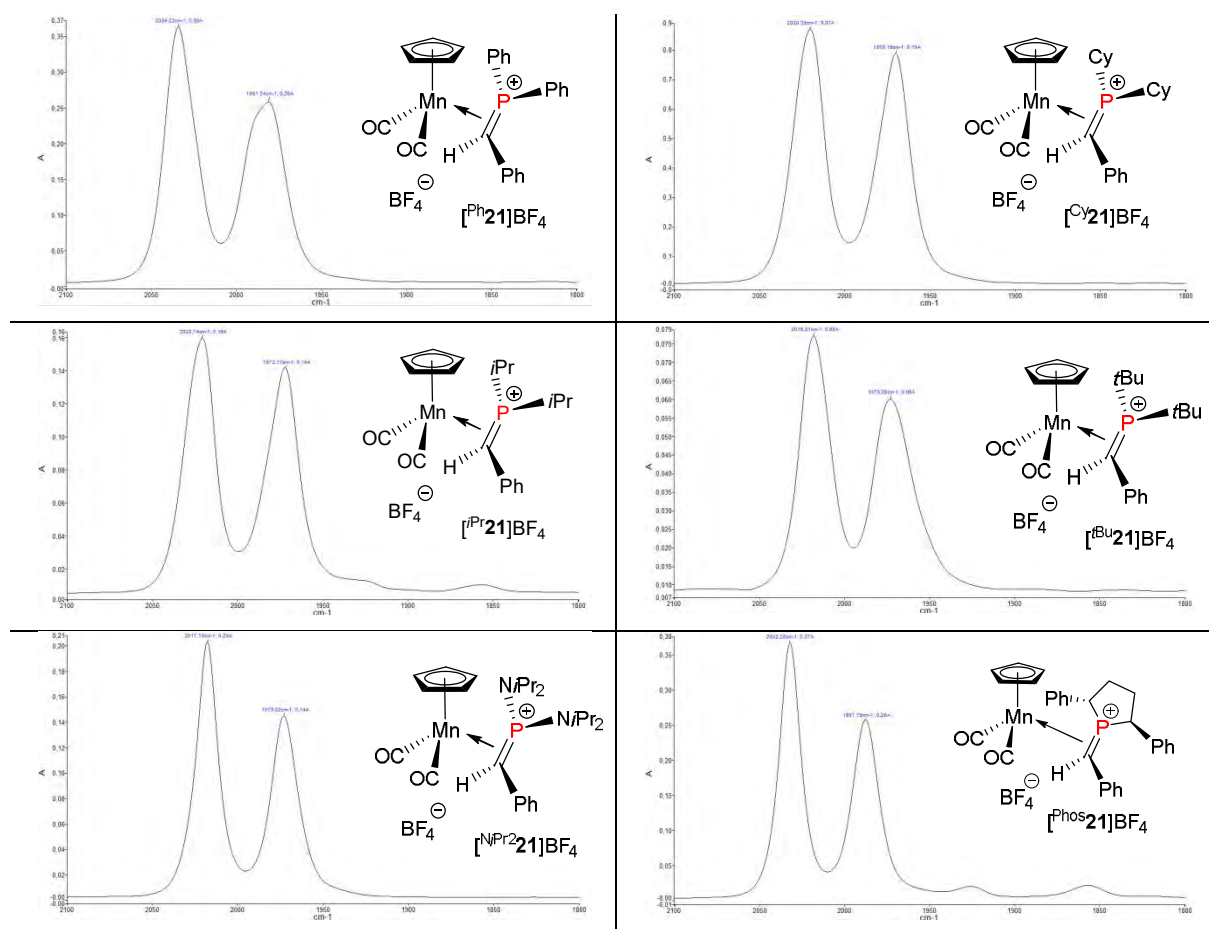


Figure 2.11. Spectres infrarouge des complexes méthylènephosponium de manganèse $[\mathbf{R}^2\mathbf{21}]\text{BF}_4$ en solution dans le dichlorométhane dans la région $2100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$

Les valeurs des fréquences de vibration ν_{CO} pour les complexes méthylènephosponium se trouvent entre celles des complexes π -alcène neutres de manganèse $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-L})$ ($\text{L} = \text{COD}$, ν_{CO} 1971, 1915 cm^{-1} ; $\text{L} = \text{NBD}$, ν_{CO} 1972, 1912 cm^{-1})^{102,103} et celles des analogues cationiques de fer $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^+(\eta^2\text{-L})$ ($\text{L} = \text{COD}$, ν_{CO} 2050, 2000 cm^{-1} ; $\text{L} = \text{NBD}$, ν_{CO} 2065, 2030 cm^{-1}).¹⁰⁴ Cette situation peut être expliquée par une donation électronique réduite de la liaison $\text{P}=\text{C}$ dans le cation méthylènephosponium par rapport à la

liaison C=C dans le ligand η^2 -alcène neutre, ainsi que par la délocalisation partielle de la charge positive sur l'atome du métal grâce à la contribution de la forme de résonance **C** (Figure 2.12).

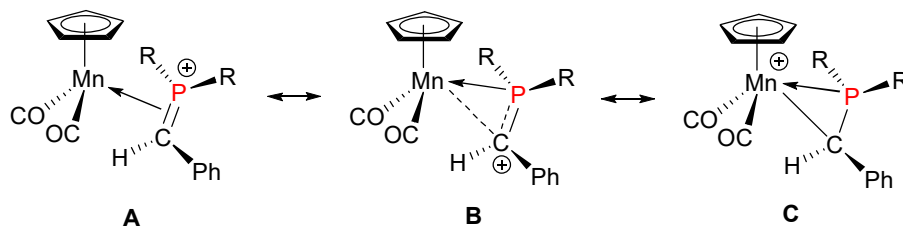


Figure 2.12. Formes de résonance possibles pour les complexes méthylènegosphonium de manganèse [**R21**]⁺

Des données choisies de spectroscopie RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ pour les complexes méthylènegosphonium [**R21**] BF_4 sont présentées dans le Tableau 2.4. En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, les signaux des atomes de phosphore dans les cations méthylènegosphonium complexés au manganèse(I) (δ 22-86 ppm) dans [**R21**] BF_4 se trouvent dans la même région que pour les complexes de tungstène(I) [**64**] OTf (δ 71.0-75.5 ppm)^{59,60} et bien plus blindés que ceux des sels de méthylènegosphonium libres (δ 112.5-258.7 ppm).^{82,83,86,87,89,93} A titre d'exemple, les signaux RMN ^{31}P pour les complexes de manganèse(I) [**tBu21**] BF_4 et [**NiPr2**21] BF_4 sont observés à δ 62.3 et δ 86-89 ppm, alors que pour les sels libres de structure similaire [**74**] AlCl_4 et [**iPr**68] OTf , on observe un signal en RMN ^{31}P à δ 179.2-180.6 et δ 131 ppm. Tous les complexes, à l'exception du composé [**tBu21**] BF_4 , montrent à température ambiante des signaux élargis témoignant d'un processus dynamique en solution. A titre d'exemple, des sections choisies des spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H pour le complexe [**iPr**21] BF_4 sont présentées dans les Figure 2.13 et Figure 2.14, respectivement.

Complexe	[Ph 21] BF_4	[Cy 21] BF_4	[iPr 21] BF_4	[tBu 21] BF_4	[NiPr2 21] BF_4	[Phos 21] BF_4
T° (°C)	-10	-50	-60	25	-40	-40
Solvant	CD_2Cl_2	CDCl_3	CDCl_3	CD_2Cl_2	CDCl_3	CD_2Cl_2
Ratio des rotamères	1/10	1/15	1/3.8	-	1/3.5	1/1.1
δ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm)	23.9/22.0	38.0/30.8	50.3/41.2	62.3	88.8/86.2	66.3/45.5
δ ^1H Cp	5.18	5.34	5.10/5.42	5.45	5.27/4.90	4.34/5.04
δ ^1H CHPh	5.03	4.53	4.57	4.85	3.47	4.56/4.86
δ ^{13}C Mn-CO ($^2J_{\text{CP}}$ (Hz))	225.7 (31.9)	227.0 (32.8)	227.0 (42.0)	227.7 (45.0)	227.5 (54.8)	225.8 (37.7)
δ ^{13}C Mn-CO	223.8	223.9	223.5	224.4	222.0	222.4/219.9
δ ^{13}C Cp	92.4/91.2	90.4/89.2	90.9/89.3	91.1	92.6/91.6	91.3/88.2
δ ^{13}C P=C(H)Ph ($^1J_{\text{PC}}$ (Hz))	18.7 (19.5)	25.1 (6.1)	22.0 (34.7)	28.1 (10.2)	8.25 (42)	20.4 (9.4)

Tableau 2.4. Données choisies de spectroscopie RMN ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ pour les complexes méthylènegosphonium de manganèse [**R21**] BF_4

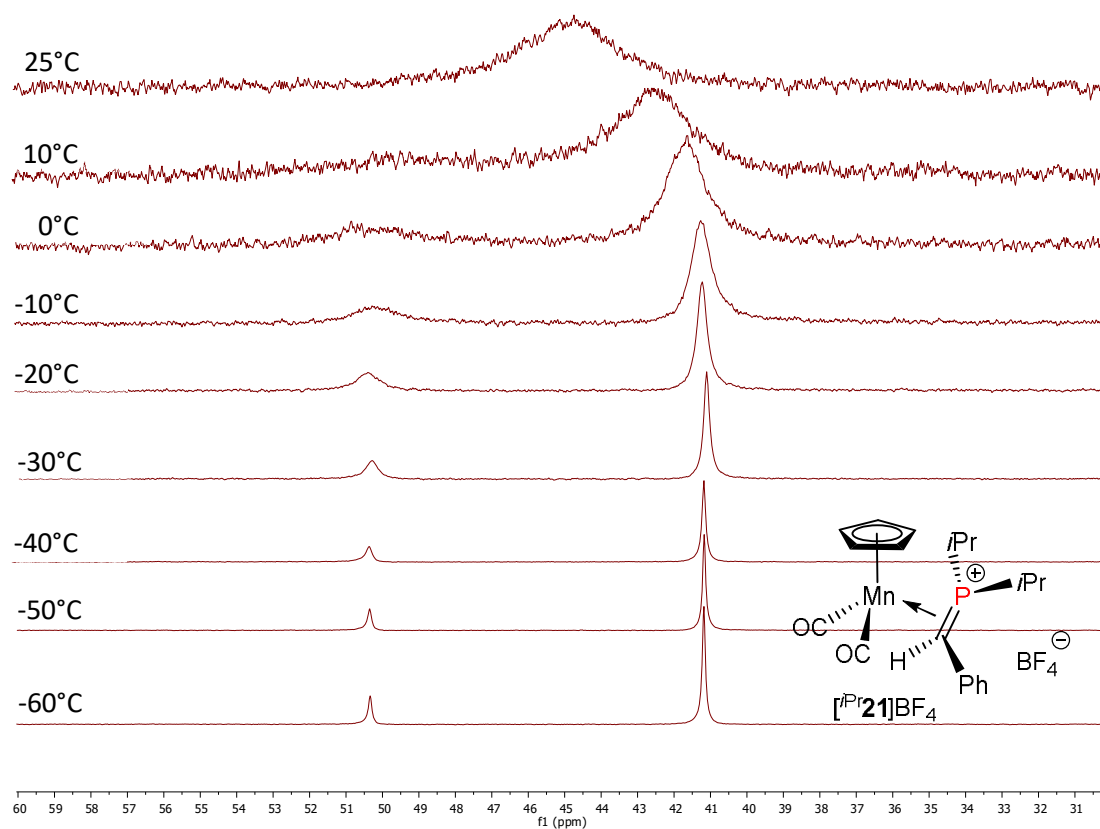


Figure 2.13. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe méthylènéphosphonium $[\text{iPr}^2\mathbf{1}]\text{BF}_4$ à différentes températures (CDCl_3 , 202.5 MHz)

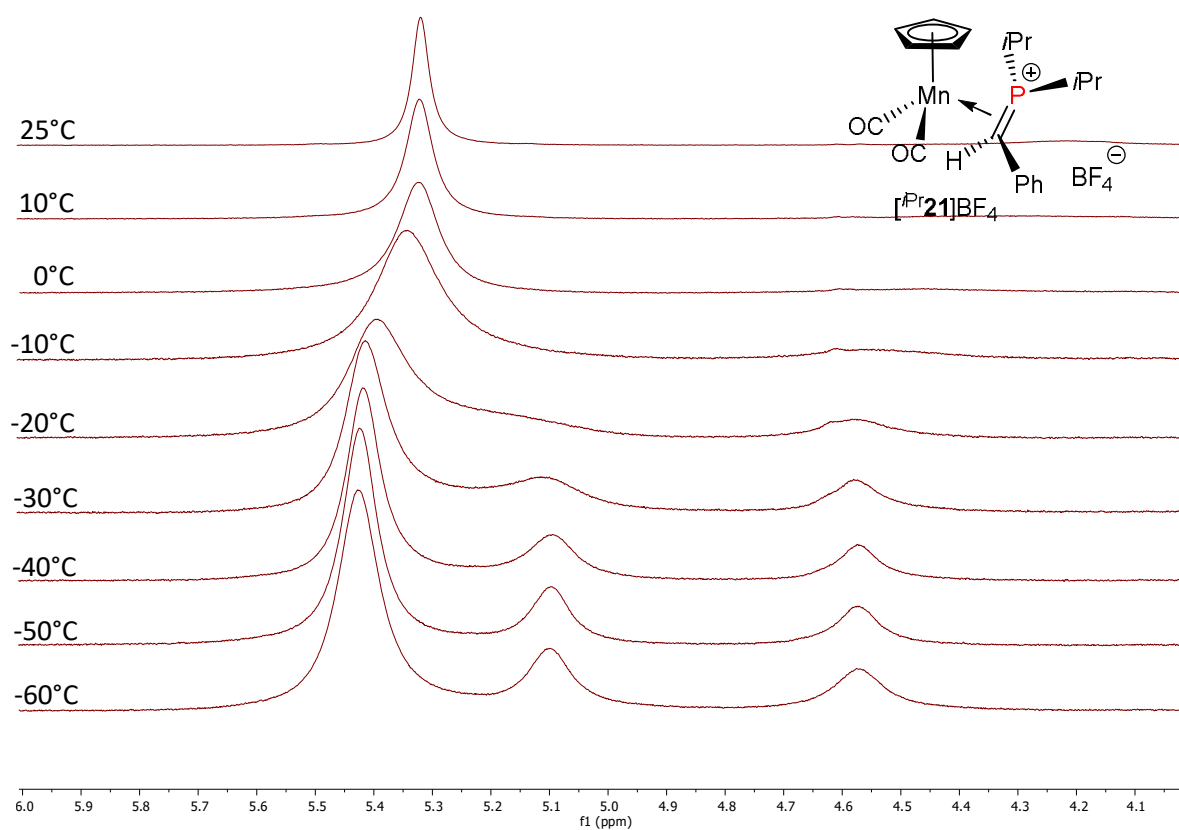


Figure 2.14. Section choisie du spectre RMN ^1H du complexe $[\text{iPr}^2\mathbf{1}]\text{BF}_4$ à différentes températures (CDCl_3 , 500.3 MHz)

Alors qu'un signal très large est observé à δ 44.0 ppm pour l'atome de phosphore à température ambiante, le refroidissement de la solution induit une décoalescence des signaux pour donner à -60°C deux singulets fins à δ 50.3 et δ 41.2 ppm (Figure 2.13). En parallèle, dans le spectre ^1H , le singulet large à δ 5.28 ppm décoalesce à basse température en trois singulets attribués à deux signaux différents pour le ligand Cp à δ 5.42 et 5.10 ppm et un signal à 4.57 ppm pour le fragment CH du ligand η^2 -méthylènéphosphonium (Figure 2.14). L'analyse de l'ensemble de ces données a révélé l'existence de deux isomères du complexe $[\text{}^{i\text{Pr}}\mathbf{21}]\text{BF}_4$ avec un rapport de 1:3.8 à -60°C dans les conditions RMN d'un échange ralenti.

A ce stade, il est sans doute nécessaire de faire un court aparté sur l'orientation privilégiée de certains ligands L dans les complexes en tabouret de piano $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\text{L})$, vaste famille de complexes à laquelle appartient les complexes méthylènéphosphonium $[\mathbf{21}]^+$. Dès lors que la liaison M–L dans un complexe de type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}(\text{L})$ présente une forte composante de rétrodonation π , le ligand L adopte une orientation privilégiée visant à maximiser le recouvrement entre l'orbitale moléculaire (OM) occupée la plus haute en énergie (HOMO) centrée sur le métal qui est une OM de type d et l'OM vide la plus basse en énergie (LUMO) centrée sur le ligand.^{105–107} Ce concept très simple permet de prédire dans une première approche l'orientation privilégiée de nombre de ligands (alcène, vinylidène, alcyne, allénylidène, acyl, dioxyde de soufre, ...), hors fortes contraintes stériques.¹⁰⁸ Il a ainsi été montré qu'un alcène dans un complexe de type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-alcène})$ va préférentiellement adopter un mode de coordination dit "horizontal" dans lequel le plan $\text{Mn}(\eta^2\text{-C=C})$ est perpendiculaire au plan bissecteur du fragment $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ maximisant ainsi le recouvrement entre la HOMO et la LUMO de l'alcène, une OM de type π^* (Figure 2.15). C'est ce qui est observé, à titre d'exemple, à l'état solide dans le complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-NBD})$.¹⁰⁹

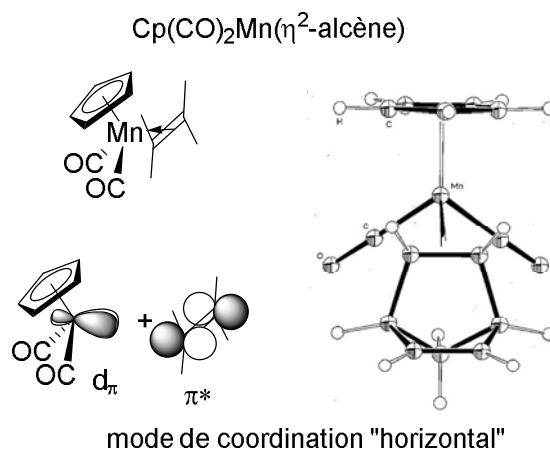


Figure 2.15. Représentation des orbitales pour le mode de coordination horizontal des alcènes

Un cation méthylènéphosphonium étant *a priori* isolobal à un alcène – nous y reviendrons en détail dans le dernier paragraphe – il doit également adopter un mode de coordination horizontal. Ceci étant, dans ce mode de coordination électroniquement privilégié, deux orientations restent à considérer selon la position relative des substituants du ligand méthylènéphosphonium par rapport aux ligands Cp et carbonyle. L'existence de deux

rotamères éventuellement en échange par rotation du méthylènegphosphonium autour de l'axe Mn-[centroïde de la liaison P=C] doit alors être considérée (Figure 2.16).



Figure 2.16. Représentation des deux rotamères possibles pour le complexe méthylènegphosphonium de manganèse

Au vue de la variation assez significative des valeurs des déplacements chimiques pour les atomes de phosphore ($\Delta\delta$ 9.1 ppm) et pour les protons du ligand Cp ($\Delta\delta$ 0.32 ppm) dans le régime d'échange lent pour le complexe [$i\text{Pr}\mathbf{21}$] BF_4 , nous attribuons ce phénomène dynamique observé précisément à la rotation contrainte du ligand méthylènegphosphonium autour de l'axe [centroïde de la liaison P=C]–[Mn].

Le comportement RMN des complexes [$\text{Ph}\mathbf{21}$] BF_4 , [$\text{Cy}\mathbf{21}$] BF_4 et [$\text{NiPr}^2\mathbf{21}$] BF_4 en fonction de la température est très similaire et deux rotamères peuvent être observés à basse température pour chacun des complexes (Tableau 2.4). L'analyse des RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en fonction de la température a permis de déterminer les barrières énergétiques de rotation ΔG_{rot} du ligand η^2 -méthylènegphosphonium dans les complexes [$i\text{Pr}\mathbf{21}$] BF_4 , [$\text{Ph}\mathbf{21}$] BF_4 , [$\text{Cy}\mathbf{21}$] BF_4 et [$\text{NiPr}^2\mathbf{21}$] BF_4 à 13.3, 12.6, 11.6 et 14.0 kcal.mol $^{-1}$, respectivement. Ces valeurs sont comparables avec celles déterminées pour la rotation des ligands η^2 -alcène dans les complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-alcène})$ et qui se situent entre 8 et 12 kcal.mol $^{-1}$.^{110–113}

L'analyse des spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H du complexe [$\text{Phos}\mathbf{21}$] BF_4 à température variable a révélé une rotation contrainte du ligand méthylènegphosphonium avec une énergie d'activation de 13.5 kcal.mol $^{-1}$ (Figure 2.17 et 2.18, respectivement). La différence notable dans ce cas est une population quasiment identique observée pour les deux rotamères à basse température, ce qui indique une stabilité thermodynamique très proche des deux espèces.

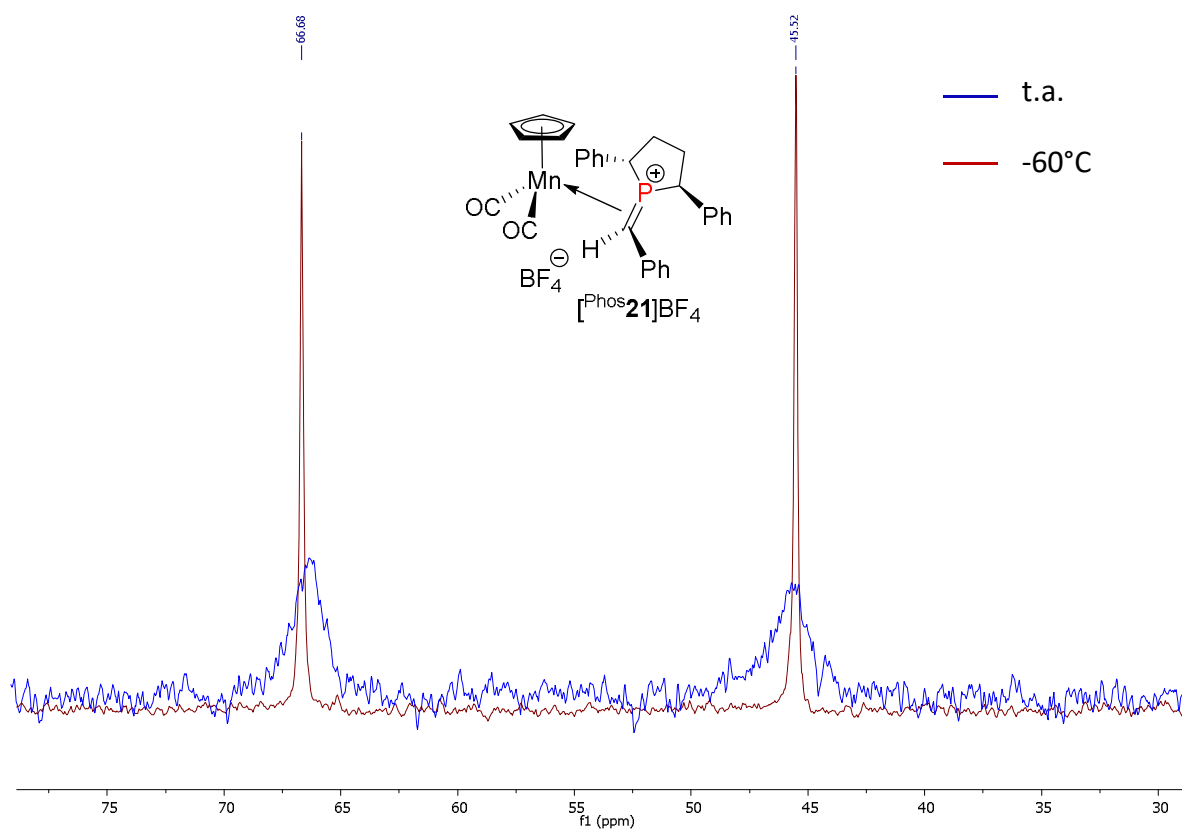


Figure 2.17. Spectres $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe méthylène phosphonium $[\text{Phos}21]\text{BF}_4$ à 25 °C et -60 °C (CD_2Cl_2 , 202.5 MHz)

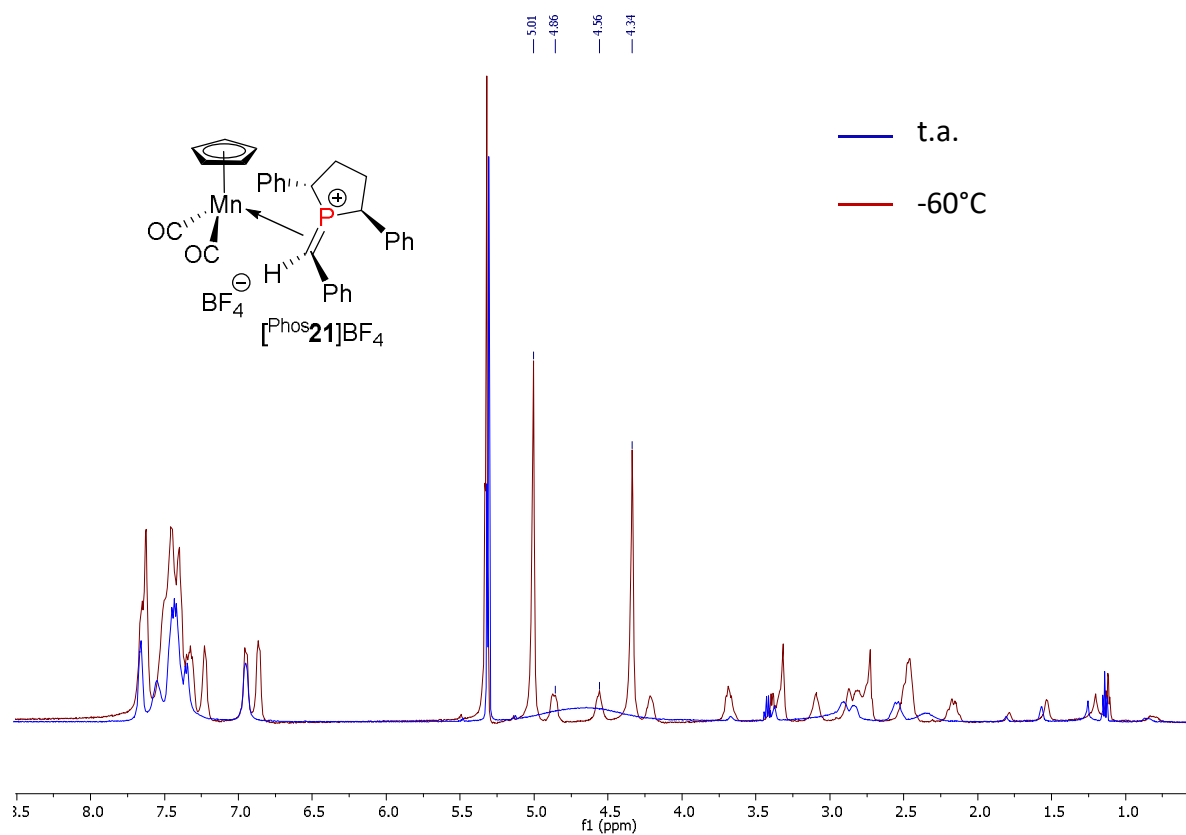


Figure 2.18. Spectres ^1H du complexe méthylène phosphonium $[\text{Phos}21]\text{BF}_4$ à 25 °C et -60 °C (CD_2Cl_2 , 500.3 MHz)

Contrairement aux autres complexes de la famille, aucun phénomène dynamique n'a pu être mis en évidence pour le complexe $[\text{tBu}\mathbf{21}]\text{BF}_4$ dans la gamme de température -80°C - 60°C . Les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figure 2.19) et ^1H (Figure 2.20) mettent en évidence un seul jeu de signaux fins à température ambiante. Le refroidissement de l'échantillon RMN dans CD_2Cl_2 jusqu'à -80°C n'induit qu'un petit élargissement du signal en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ probablement dû à l'augmentation de la viscosité de solution à basse température. Les spectres de $[\text{tBu}\mathbf{21}]\text{BF}_4$ dans CDCl_3 à des températures plus élevées, jusqu'à 60°C , montrent également un élargissement graduel des signaux attribués dans ce cas à la formation d'impuretés paramagnétiques de $\text{Mn}(\text{II})$ par la décomposition partielle de $[\text{tBu}\mathbf{21}]\text{BF}_4$ dans ces conditions (phénomène très habituel en chimie du manganèse(I)). Ces observations sont en accord avec une rotation extrêmement rapide à l'échelle de temps de la RMN dans la gamme de température -80°C - 60°C ou au contraire qu'elle est très empêchée. L'analyse de la structure du complexe $[\text{tBu}\mathbf{21}]\text{BF}_4$ nous amènera à privilégier la seconde hypothèse (*vide infra*).

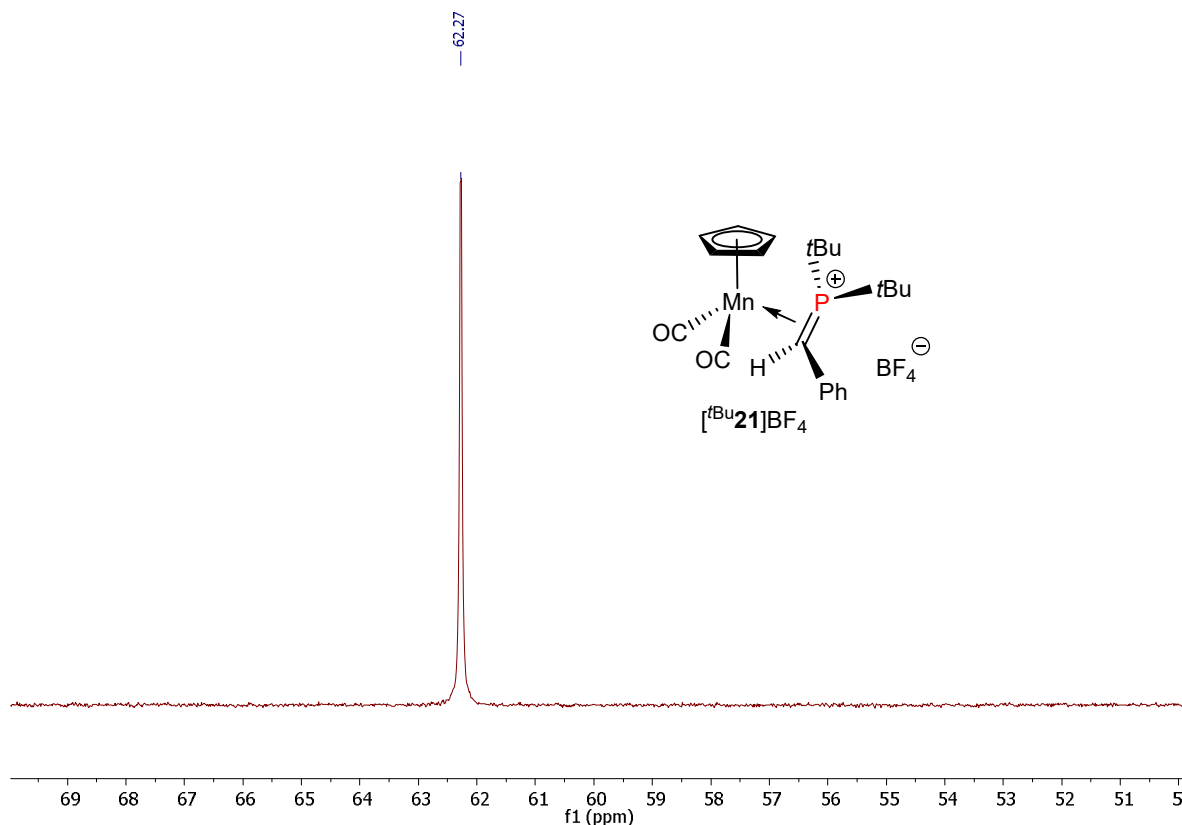


Figure 2.19. Spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe méthylène phosphonium $[\text{tBu}\mathbf{21}]\text{BF}_4$ (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz, t.a.)

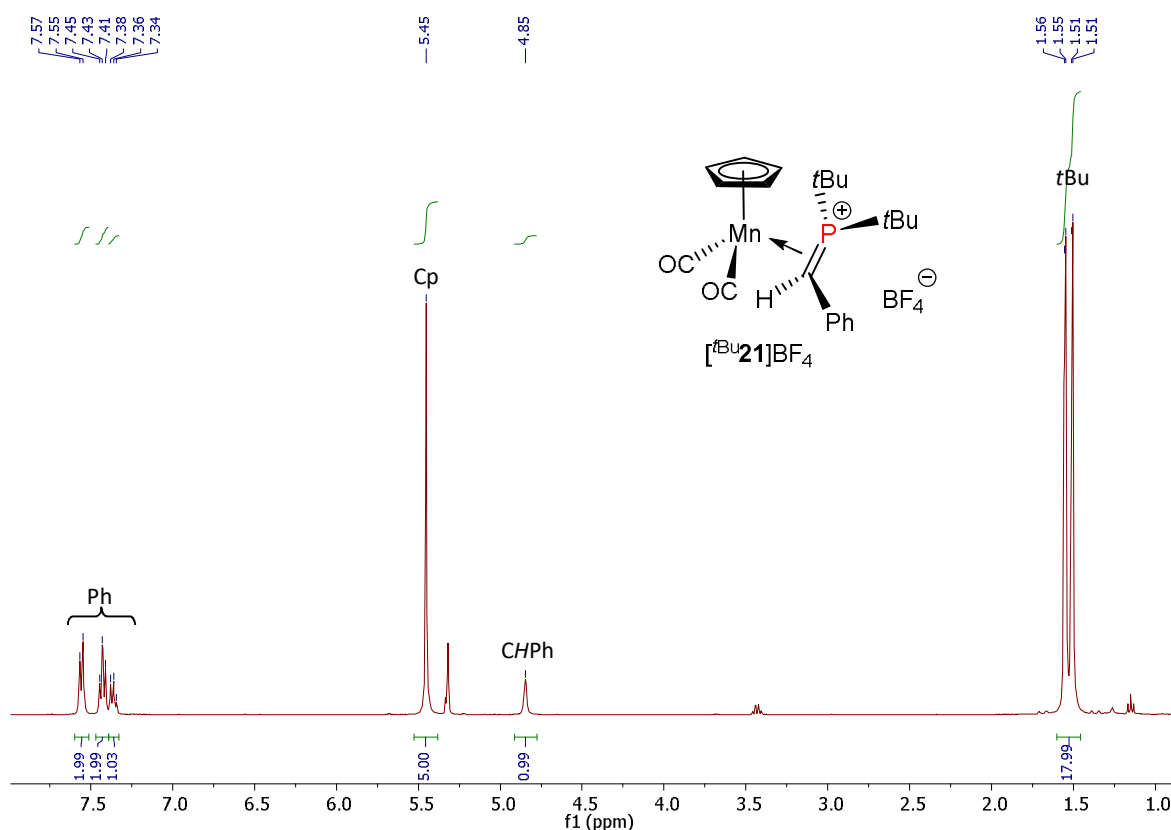


Figure 2.20. Spectre ^1H du complexe méthylènéphosphonium $[\text{tBu}^{21}]\text{BF}_4$ (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz, t.a.)

Les spectres RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ pour les complexes $[\text{R}^{21}]\text{BF}_4$ sont également affectés par le processus dynamique et dans la plupart des cas, ils doivent être enregistrés à basse température pour une meilleure interprétation. L'atome de carbone des ligands méthylènéphosphonium se présente sous la forme d'un doublet à δ 8.2-28.5 ppm avec les valeurs de constantes de couplage $^1J_{\text{CP}}$ variant de 6.1 à 42.0 Hz (Tableau 2.4). Ces déplacements chimiques et constantes de couplage sont similaires à ceux observés pour les complexes méthylènéphosphonium du tungstène $[\text{R}^{66}]\text{BF}_4$ ⁵⁸ et $[\text{68}]\text{OTf}$ ⁵⁹ (δ 15.0-46.3 ppm, $^1J_{\text{CP}} = 8.3$ -16.5 Hz) (Schémas 2.24 et 2.25, page 68). Ils sont par contre très différents de ceux observés pour les sels de méthylènéphosphonium libres pour lesquels ces signaux sont bien plus déblindés et avec des constantes $^1J_{\text{CP}}$ largement plus grandes (δ 165.3-180.6 ppm, $^1J_{\text{CP}} = 70$ -114 Hz).^{83,89,93} A titre d'exemple, le spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe $[\text{tBu}^{21}]\text{BF}_4$ est présenté sur la Figure 2.21. Les deux groupements tBu du ligand méthylènéphosphonium ne sont pas équivalents et se présentent comme deux doublets à δ 43.0 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 16.5$ Hz) et δ 42.2 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 12.1$ Hz) pour les carbones quaternaires $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ et deux singulets à δ 31.9 et 31.3 ppm pour les $\text{C}(\text{CH}_3)_3$. L'atome de carbone du ligand méthylènéphosphonium est observé comme un doublet à δ 28.1 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz). Les ligands carbonyle sont bien différenciés et sont observés sous la forme d'un doublet à δ 227.7 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 45.0$ Hz) et un singulet large à δ 224.4 ppm.

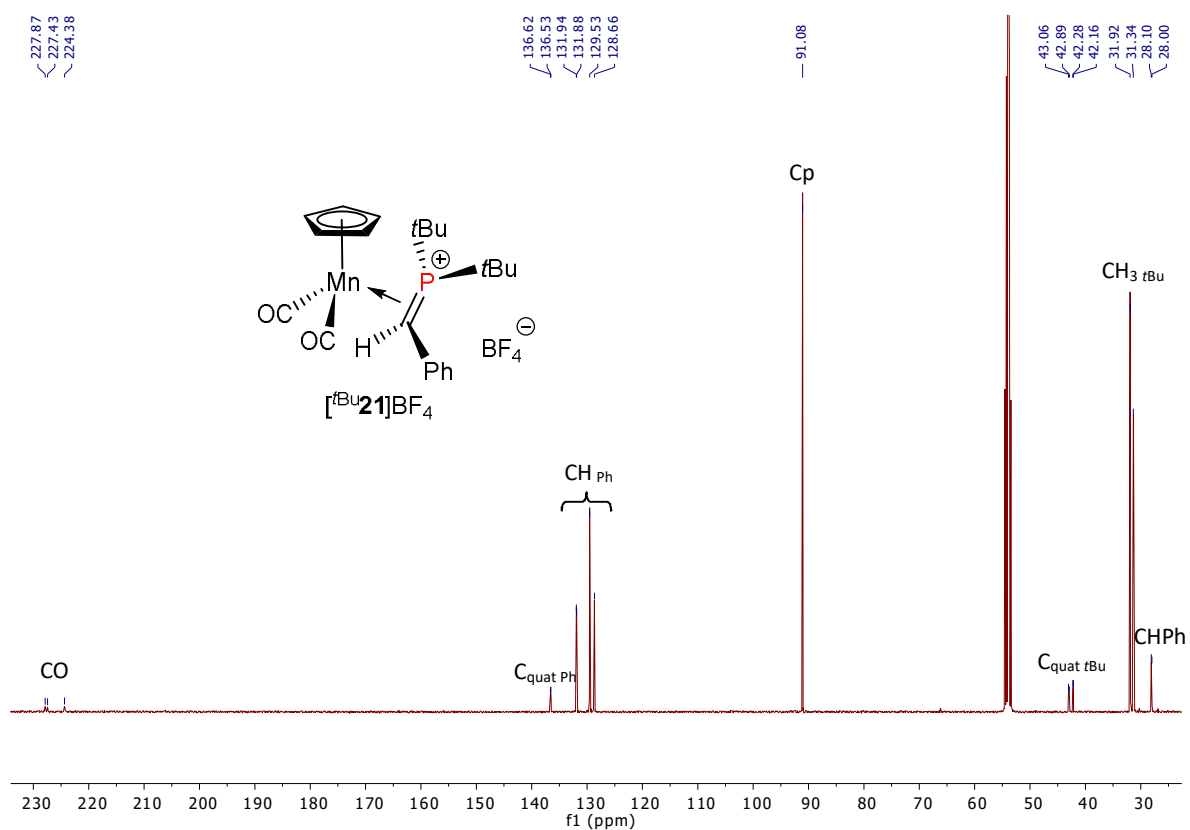
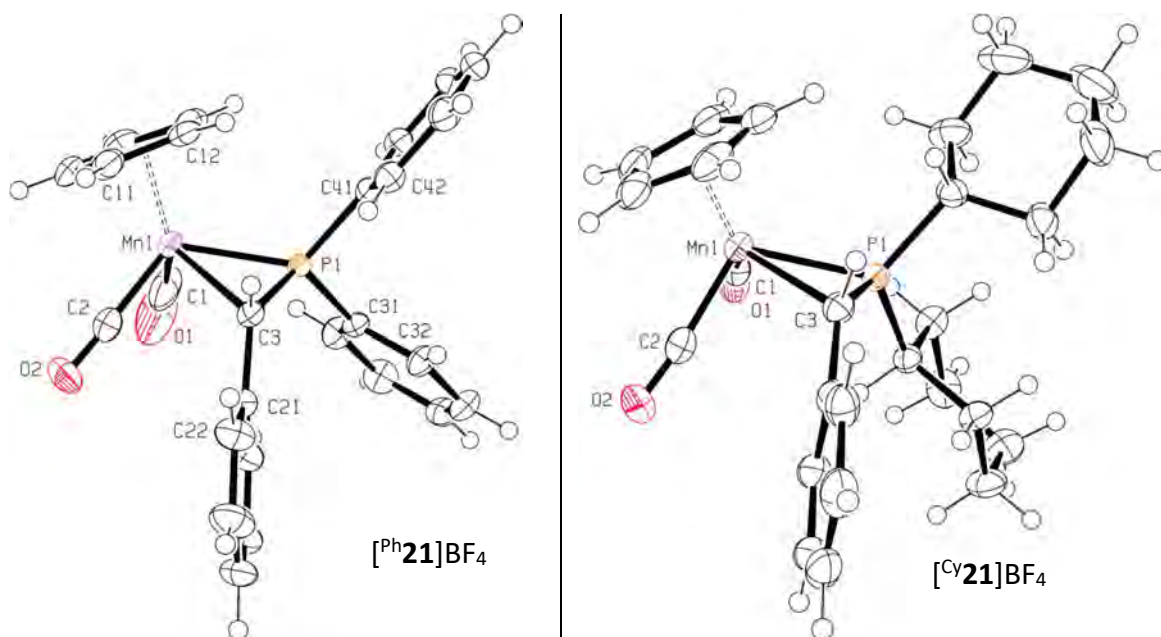


Figure 2.21. Spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe méthylène phosphonium $[\text{tBu}21]\text{BF}_4$ (CD₂Cl₂, 100.6 MHz, t.a.)

Les structures moléculaires de tous les complexes méthylène phosphonium ont été établies par diffraction des rayons X (Figure 2.22) et les valeurs les plus pertinentes des longueurs de liaisons et des angles de valence sont rassemblées dans le Tableau 2.5 et le Tableau 2.6, respectivement.



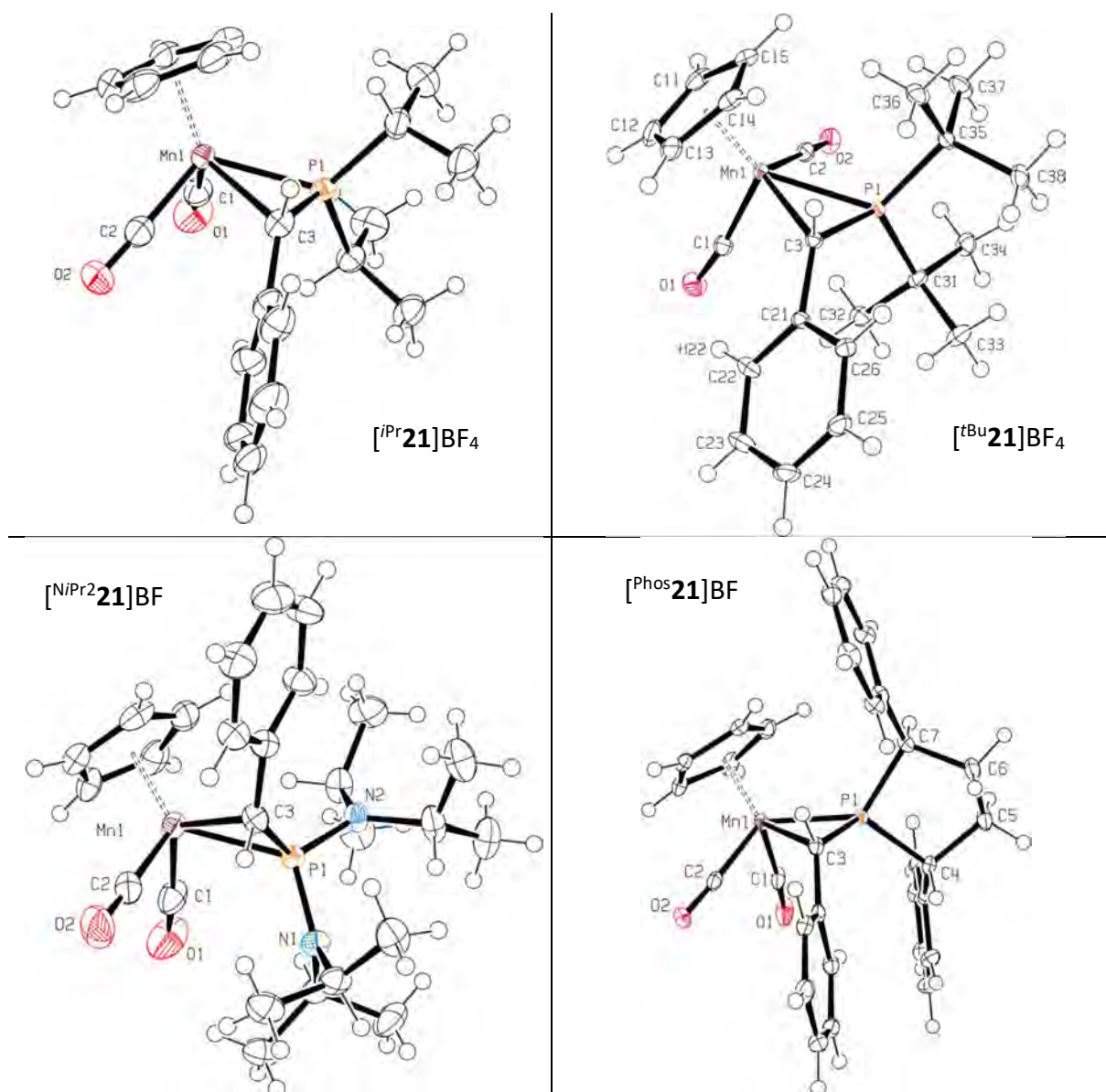


Figure 2.22. Structures moléculaires des complexes méthylène phosphonium $[R^{21}]BF_4$ obtenues par la diffraction RX

	$[Ph^{21}]BF_4$	$[Cy^{21}]BF_4$	$[iPr^{21}]BF_4$	$[tBu^{21}]BF_4$	$[tBu^{21}]BF_4$ (DFT) *	$[NiPr^{221}]BF_4$	$[Phos^{21}]BF_4$
P1-C3	1.735(3)	1.743(2)	1.739(3)	1.737(2)	1.730	1.749(4)	1.744(2)
Mn1-P1	2.2405(7)	2.2651(6)	2.2647(7)	2.3016(4)	2.307	2.290 (2)	2.2462(5)
Mn1-C3	2.257(2)	2.261(2)	2.244(3)	2.204(2)	2.193	2.300(4)	2.270(2)
C3-H3	0.95(2)	1.02(3)	0.96(4)	0.95(2)	1.086	0.91(6)	0.94(2)
Mn1-C1	1.804(4)	1.818(2)	1.783(3)	1.798 (2)	1.803	1.811(6)	1.809(2)
Mn1-C2	1.801(4)	1.809(2)	1.813(4)	1.814(2)	1.805	1.824(5)	1.818 (2)
C1-O1	1.139(5)	1.139(3)	1.146(3)	1.152(2)	1.146	1.140(8)	1.141(2)
C2-O2	1.136(5)	1.134(3)	1.129(5)	1.144(2)	1.148	1.138(7)	1.139(2)
P1-C31	1.801(2)	1.832(2)	1.832(3)	1.882(2)	1.886	-	-
P1-C41	1.807(2)	1.833(2)	1.837(3)	1.884(2)	1.888	-	-
P1-N1	-	-	-	-		1.664(4)	-
P1-N2	-	-	-	-		1.648(4)	-

P1-C4	-	-	-	-		-	1.864(2)
P1-C7	-	-	-	-		-	1.851(2)
C3-C21	1.480(4)	1.473(3)	1.480(4)	1.500(2)	1.491	1.476(6)	1.484(2)
C1...H22	-	-	-	2.36 [#]	2.43		
*MO6L / def2-tzvp ; [#] distance C22-H22 fixée à 1.083 Å							

Tableau 2.5. Sélection de distances (Å) interatomiques pour les complexes méthylènéphosphonium [**R21**]BF₄ et pour le cation [**tBu21**]⁺ dont la géométrie a été optimisée par DFT

	[^{Ph} 21]BF ₄	[^{Cy} 21]BF ₄	[^{iPr} 21]BF ₄	[^{tBu} 21]BF ₄	[^{tBu} 21]BF ₄ (DFT) *	[^{NiPr2} 21]BF ₄	[^{Phos} 21]BF ₄
C1-Mn1-C2	85.1(2)	86.60(1)	86.1(2)	86.95(6)	87.68	87.9(3)	88.75(8)
Mn1-C1-O1	174.4(3)	174.4(2)	177.6(3)	170.8(1)	171.48	174.7(5)	175.1(2)
Mn1-C2-O2	177.6(3)	178.0()	176.8(3)	178.2(1)	176.44	178.4(4)	177.1(2)
P1-Mn1-C1	92.4(1)	108.78(7)	85.7(1)	103.72(4)	101.65	85.8(2)	90.96(5)
P1-Mn1-C2	116.3(1)	83.88(7)	114.5(1)	77.63(4)	77.83	100.0(2)	115.35(5)
C1-Mn1-C3	112.0 (1)	85.23(8)	113.4(1)	94.72(5)	91.86	124.0(2)	108.71(7)
C2-Mn1-C3	77.1(1)	121.15(9)	80.6(1)	121.66(5)	121.56	79.2(2)	74.04(6)
Σ _{angles} P1	326.7	341.1	339.2	344.6		340.3	327.4
Σ _{angles} C3	352.4	352.1	351.3	346.5		353.5	355.1
*MO6L / def2-tzvp							

Tableau 2.6. Sélection d'angles interatomiques (°) pour les complexes méthylènéphosphonium [**R21**]BF₄ et pour le cation [**tBu21**]⁺ dont la géométrie a été optimisée par DFT

Tous les complexes [**R21**]BF₄ possèdent une géométrie de type "tabouret de piano" pseudo-octaédrique autour de l'atome de manganèse, le ligand Cp occupant formellement trois sites de coordination, deux ligands carbonyle et le ligand méthylènéphosphonium occupant les trois autres. Ces derniers sont toujours coordonnés en mode η² par les atomes de phosphore et de carbone.¹⁰⁸ Les distances C=P dans les ligands méthylènéphosphonium se trouvent dans la gamme 1.73-1.75 Å, proche de celle observée pour des complexes similaires de tungstène [**R66**]BF₄ et [**68**]OTf (1.74(1) et 1.739(2) Å).^{58,59} L'élongation significative de ces distances C=P par rapport à celles observées dans les sels de méthylènéphosphonium libres (1.55-1.68 Å),⁸² ainsi que la pyramidalisation partielle des atomes P1 (Σ_{angles} = 326.7-344.6°) et C3 (Σ_{angles} = 346.5-352.4°) est bien caractéristique d'un mode de coordination η² observé. Alors que les longueurs de liaison Mn–P sont tout à fait comparables avec celles observées dans les complexes de phosphine simples du type Cp(CO)₂Mn(PR₃) (par exemple 2.2405(7) Å pour le complexe [^{Ph}21]BF₄ et 2.236(3) Å pour [Cp(CO)₂Mn(PPh₃)]), les liaisons Mn–C3 sont très allongées par rapport aux valeurs observées dans les complexes Cp(CO)₂Mn(η²-alcène) (2.255 Å en moyenne pour [**R21**]BF₄ contre 2.17 Å en moyenne dans la base de données CSD). Dans la plupart des cas, les ligands méthylènéphosphonium dans [**R21**]BF₄ sont orientés afin de minimiser la répulsion stérique entre les unités Cp et phényle à l'exception du complexe [^{NiPr2}21]BF₄.

Il est intéressant de noter que la structure du complexe $[\text{tBu}\mathbf{21}]\text{BF}_4$ est la seule à révéler un contact intramoléculaire très court de 2.36 Å, largement inférieur à la somme des rayons de Van der Waals des atomes (2.9 Å), entre H22, le C–H *ortho* du groupement phényle, et C1 d'un des ligands carbonyle (Figure 2.22d). De plus, l'angle Mn1–C1–O1 de ce ligand carbonyle est significativement coudé par rapport au deuxième (Mn–C1–O1 = 170.76(11)° vs. Mn–C2–O2 178.21(11)°) qui ne montre aucun contact particulier. Ceci suggérerait l'existence dans $[\text{tBu}\mathbf{21}]\text{BF}_4$ d'une interaction faible C–H...C≡O similaire à celle déjà observée dans des complexes aryloxy- et alkoxy-carbène de manganèse(I) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OAr}]$ **102** et $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Me})\text{OEt}]$ **103** (Figure 2.23) présentant des distances C–H_{ortho}...[M]CO ou CH₂...[M]CO de l'ordre de 2.44 à 2.64 Å et des angles Mn–C–O de l'ordre de 169° à 174°. ^{114,115} Il a été montré que ce type d'interaction supramoléculaire faible (2.1–2.4 kcal.mol⁻¹), mis en évidence par calculs DFT et diffractions des rayons X à haute résolution, est néanmoins suffisamment fort pour stabiliser des conformations parfois contre-intuitives de ces carbènes de Fischer. La nature de cette interaction a été rationalisée par la méthode NBO de la DFT par un recouvrement entre les orbitales $\sigma_{\text{C-H}}$ et l'orbitale π^*_{CO} et à l'inverse, dans le cas de **103**, entre les orbitales π_{CO} et $\sigma^*_{\text{C-H}}$ (Figure 2.23).

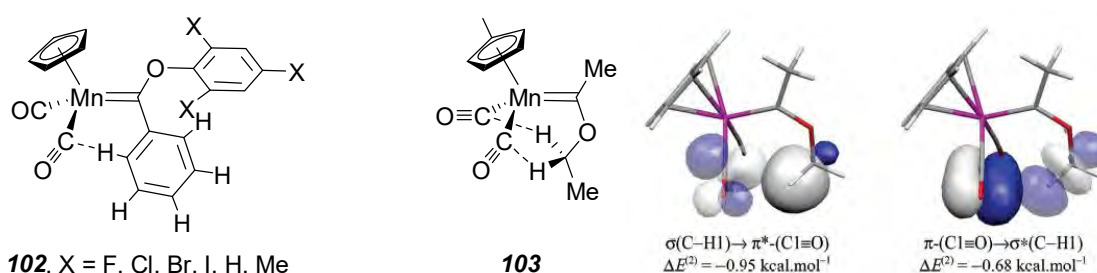


Figure 2.23. Carbènes de Fischer de manganèse mettant en évidence des interactions intramoléculaires C–H...[M]CO

Afin d'éventuellement mettre en évidence un type d'interaction similaire dans le complexe $[\text{tBu}\mathbf{21}]\text{BF}_4$, une série de calculs ont été conduits dans l'équipe. La géométrie du cation $[\text{tBu}\mathbf{21}]^+$ a tout d'abord été optimisée par DFT à l'aide de Gaussian09. ¹¹⁶ Après divers essais de fonctionnelles et de bases, c'est la combinaison M06L¹¹⁷/ def2-tzvp (Mn, P, O, C, H) qui a été retenue. Les distances et les angles interatomiques résultant de cette optimisation sont rassemblés dans les Tableaux 2.5 et 2.6, respectivement (voir également Figure 2.24a). Il est intéressant de constater que le contact H22...C1 est maintenu en phase gaz (H22...C1 = 2.43 Å), donc que l'orientation de ce groupement phényle par rapport au ligand carbonyle C1–O1 – comme les autres ligands du reste – n'est pas la résultante de l'empilement cristallin tel que déterminé par diffraction des rayons X. L'application de la théorie de la perturbation de second ordre (SOPT) de la méthode NBO^{118–121} a permis de mettre en évidence une délocalisation stabilisante à 2 e⁻ depuis l'orbitale moléculaire $\sigma(\text{C-H}_{\text{ortho(Ph)}})$ (H22) vers une des orbitales moléculaires $\pi^*(\text{C}\equiv\text{O})$ du ligand carbonyle proximal (C1O1) (Figure 2.24b) avec une énergie associée très faible mais néanmoins significative de -1 kcal.mol⁻¹.

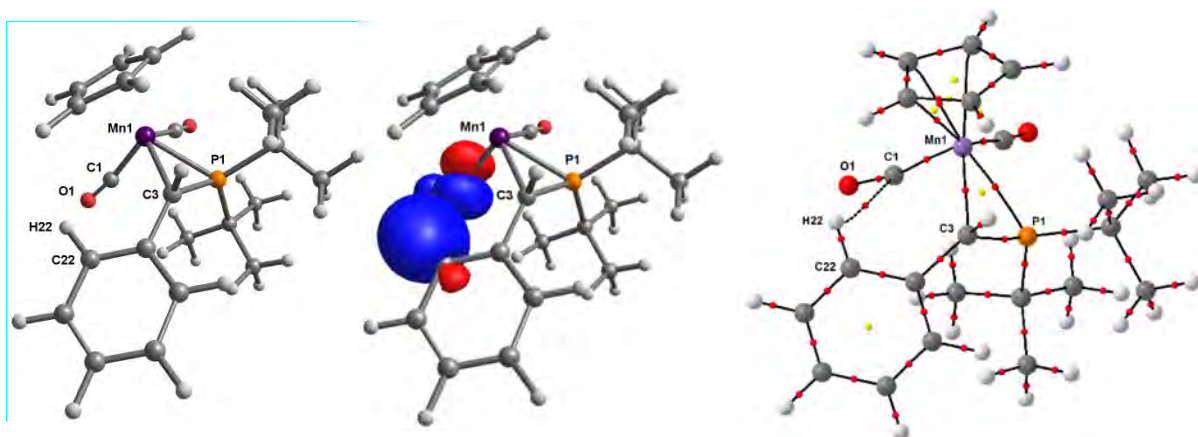


Figure 2.24. (a) vue en perspective du cation $[^{t\text{Bu}}\mathbf{21}]^+$ après optimisation de géométrie par DFT (M06L/def2-tzvp(Mn, P, O, C, H)), (b) orbitales NBO responsables de l'interaction stabilisante stabilisation C-H...C=O et (c) graphe moléculaire du cation $[^{t\text{Bu}}\mathbf{21}]^+$

L'analyse NBO a été complétée par une analyse topologique de la densité électronique calculée par DFT (B3LYP^{122–124}/ 6-311g++(2p,2d) (P, O, C, H) + Watchers+ (Mn)) dans le contexte de la théorie quantique des atomes dans la molécule (QTAIM).^{125,126} Le graphe moléculaire du cation $[^{t\text{Bu}}\mathbf{21}]^+$ (représentation de l'ensemble des attracteurs nucléaires (atomes), chemin de liaisons, points critiques de liaison, de cycle et de cage issus du calcul) (Figure 2.24 (c)) fait clairement apparaître un point critique de liaison et un chemin de liaison associé allant de H22 à C1. Les valeurs de la densité électronique (0.0121 u.a.) et du Laplacien de la densité électronique (+0.0404 u.a.) en ce point critique de liaison conduisent, en utilisant l'approximation dite de Espinosa-Lecompte-Molins,^{127,128} à une énergie d'interaction E_{int} de –2.2 kcal.mol⁻¹.

La conformation du cation $[^{t\text{Bu}}\mathbf{21}]^+$ telle qu'observée à l'état solide, quasi identique à celle calculée en phase gaz, pourrait donc être favorisée par une interaction non-covalente intramoléculaire C-H...C=O impliquant le groupement aryl du motif méthylènephosponium et un ligand carbonyle proximal. L'existence de cette interaction stabilisante pourrait être à l'origine de l'augmentation de la barrière de rotation du ligand méthylènephosponium au point que cette rotation ne puisse plus être mise en évidence par RMN, expliquant le comportement atypique en RMN du complexe $[^{t\text{Bu}}\mathbf{21}]\text{BF}_4$ par rapport aux autres complexes de la série.

Les calculs préliminaires présentés ici devraient être complétés dans un avenir proche par une analyse conformationnelle complète de la série de complexes $[^{\text{R}}\mathbf{21}]\text{BF}_4$.

VII. Structure électronique d'un complexe méthylènegphosphonium de manganèse

L'observation d'une dynamique au sein des complexes de méthylènegphosphonium $[\text{R}^{21}]^+$ observées par RMN (pages 83-90) a été pour nous l'occasion d'adresser la structure électronique de tels complexes et la nature de la liaison métal-méthylènegphosphonium, ce qui n'avait jamais été abordé auparavant. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Dr Oleg A. FILIPPOV (Institut Nesmeyanov des Composées Organoéléments de l'Académie des Sciences de la Russie, Moscou) sur le complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{P}^+=\text{C}(\text{H})\text{Ph})$ $[\text{Ph}^{21}]^+$.

Les résultats d'analyse quantitative des différentes contributions des fragments $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ et $\text{Ph}_2\text{P}^+=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ à la liaison effectués par la méthode ETS-NOCV (Extended Transition State coupled with Natural Orbitals for Chemical Valence) et la comparaison avec l'alcène neutre $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ sont présentés dans le Tableau 2.7. Ces données montrent que le ligand η^2 -méthylènegphosphonium est bien plus solidement lié au manganèse que son analogue η^2 -alcène. Alors que la différence entre les énergies orbitales totales (ΔE_{Orb}) pour la coordination de $\text{Ph}_2\text{P}^+=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ et $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ est d'environ 55 kcal.mol^{-1} , il est assez surprenant que les énergies électrostatiques (ΔE_{Elst}) correspondantes pour le méthylènegphosphonium chargé et l'alcène neutre soient néanmoins relativement proches en ne montrant que $11.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ de différence.

Ligand	Interactions stériques (kcal.mol^{-1})			Interactions orbitales (kcal.mol^{-1})		
	ΔE_{Pauli}	ΔE_{Elst}	$\Delta E_{\text{Sterique}}$	ΔE_{Orb}	ΔE_{Int}	ΔE_{Disp}
$\text{Ph}_2\text{P}^+=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$	139.49	-92.71	46.78	-122.20	-75.42	-46.78
$\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$	105.02	-81.32	23.70	-67.31	-43.60	-23.71

Tableau 2.7. Contributions énergétiques dans les interactions de fragment $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ avec $\text{Ph}_2\text{P}^+=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ et $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$

Les paramètres des interactions orbitales principales et les orbitales moléculaires correspondantes constituant des chaînes primaires NOCV pour $\text{Ph}_2\text{P}^+=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ et $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ sont présentés dans le Tableau 2.8 et la Figure 2.25. L'analyse de ces données montre clairement que le schéma de liaison pour les ligands méthylènegphosphonium et alcène s'inscrit bien dans le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson avec la donation σ (NOCV-2, Figure 2.25 (b) et (e)) et la rétro-donation π (NOCV-1, Figure 2.25 (a) et (d)). La seule différence significative pour le ligand $\text{Ph}_2\text{P}^+=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ par rapport aux alcènes classiques concerne l'existence de l'interaction supplémentaire de type π (NOCV-3) uniquement avec l'atome de phosphore même si l'énergie correspondante de $-10.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ne représente qu'environ 8-9% de l'énergie totale d'interaction.

Ligand	Ph ₂ P ⁺ =C(H)Ph			Ph ₂ C=C(H)Ph			
Chaîne NOCV-1	Mn HOMO (−0.76)	P=C HOMO-5 (−0.02)	P=C LUMO (+0.79)	Mn HOMO (−0.36)	Mn HOMO-1 (−0.05)	C=C LUMO (+0.35)	C=C LUMO+12 (+0.06)
Chaîne NOCV-2	Mn LUMO (0.30)	P=C HOMO (−0.13)	P=C HOMO-6 (−0.10)	Mn LUMO (+0.22)	Mn LUMO+4 (+0.02)	C=C HOMO (−0.14)	C=C HOMO-6 (−0.08)
Chaîne NOCV-3	Mn HOMO-2 (−0.05)	P=C LUMO+2 (+0.02)	P=C LUMO+12 (+0.02)	—			

Tableau 2.8. Les orbitales principales participant dans les interactions des fragments Cp(CO)₂Mn avec Ph₂P⁺=C(H)Ph et Ph₂C=C(H)Ph avec les contributions électroniques (nombre des électrons transférés par l'orbitale) entre parenthèses

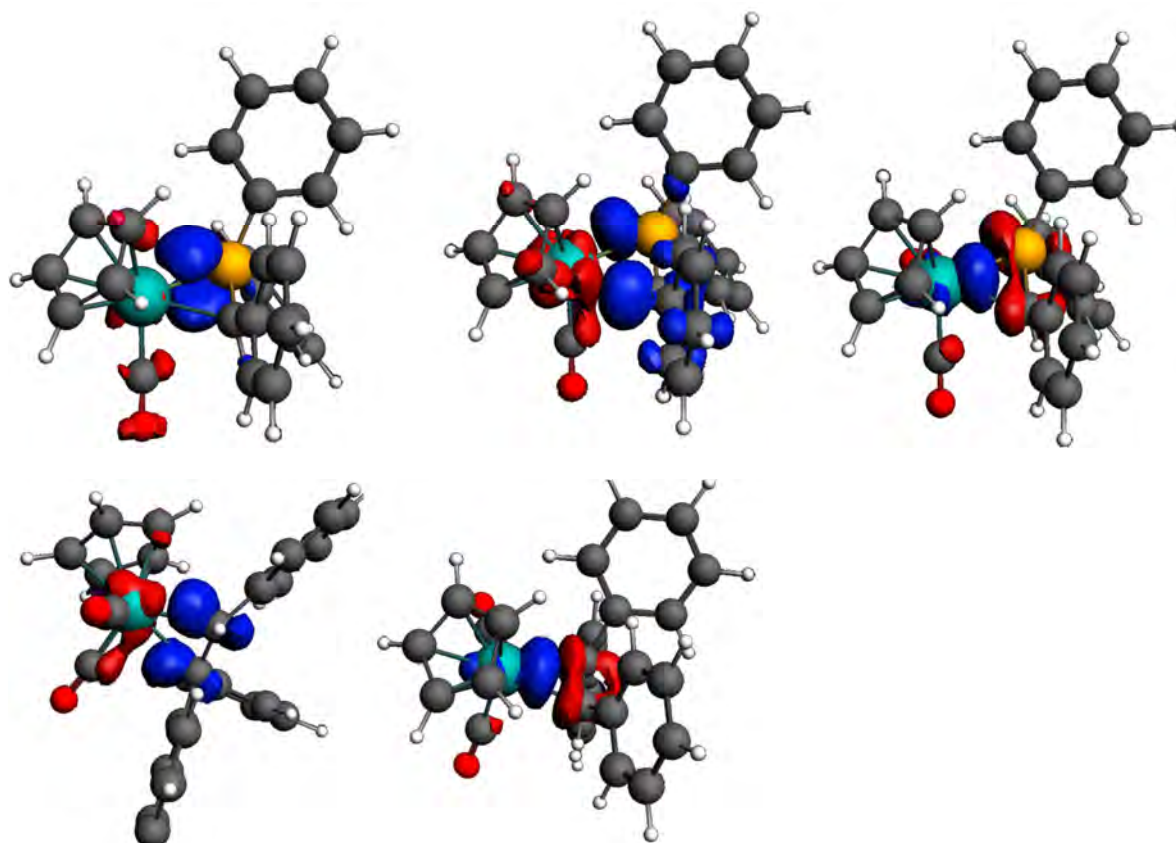


Figure 2.25. Représentation de chaînes primaires NOCV et les énergies associées (kcal.mol^{−1}) pour les complexes [Ph²¹]BF₄ (a-c) et Cp(CO)₂Mn(η²-Ph₂C=C(H)Ph) (d, e). Les isosurfaces sont de 0.003 dans tous les cas sauf c (0.001)

VIII. Conclusion

Une méthode simple et efficace de synthèse des complexes méthylènegphosphonium de manganèse(I) a été mise au point à partir du cymantène CpMn(CO)_3 , un produit industriel, et de phosphines secondaires HPR_2 facilement accessibles portant des groupements avec des propriétés électroniques et stériques différentes, dont le motif 2,5-diphénylphospholane disponible en version optiquement active.

Les études spectroscopiques, structurales et théoriques de ces composés montrent que les ligands η^2 -méthylènegphosphonium dans ces complexes ont des propriétés similaires aux ligands η^2 -alcène neutres telles que le schéma des interactions métal-ligand et la possibilité de rotation autour de la liaison métal-[hétéro]alcène. Il est à noter que ce dernier phénomène dynamique pourrait être contrarié dans le cas du complexe $[\text{tBu}\mathbf{21}]\text{BF}_4$ à cause de l'existence d'une interaction intramoléculaire faible $\text{C-H}\dots[\text{Mn}]\text{C}\equiv\text{O}$ stabilisant un des conformères.

Sans doute plus significative, la réactivité des complexes méthylènegphosphonium de manganèse(I) vis-à-vis des nucléophiles apparaît centrée sur l'atome de carbone du ligand, radicalement opposée à celle des sels de méthylènegphosphonium libres qui réagissent au niveau de l'atome de phosphore. Cette repolarisation formelle de la liaison $\text{C}=\text{P}$ dans les sels de méthylènegphosphonium coordonnés au manganèse a été expliquée par des calculs DFT comme le résultat du contrôle thermodynamique de l'addition du nucléophile pour donner des complexes phosphines très stables. La méthode de "strain activation analysis" montre que le ligand méthylènegphosphonium dans le complexe est parfaitement pré-organisé pour accommoder des nucléophiles sur l'atome de carbone avec un minimum de déformations de la molécule.

IX. Bibliographie

- (1) Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3 (8), 580–581.
- (2) Herndon, J. W. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250 (15–16), 1889–1964.
- (3) Dötz, K. H.; Stendel, J. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (8), 3227–3274.
- (4) Dötz, K. H.; Tomuschat, P. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28 (3), 187–198.
- (5) Hegedus, L. S. *Tetrahedron* **1997**, 53 (12), 4105–4128.
- (6) Barluenga, J.; Suero, M. G.; De la Campa, R.; Florez, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49 (50), 9720–9724.
- (7) Déry, M.; Assouvie, K.; Heinrich, N.; Rajotte, I.; Lefebvre, L.-P. D.; Legault, M.-A.; Spino, C. *Org. Lett.* **2015**, 17 (5), 1312–1315.
- (8) Karatas, B.; Hyla-Kryspin, I.; Aumann, R. *Organometallics* **2007**, 26 (20), 4983–4996.
- (9) Karataş, B.; Aumann, R. *Organometallics* **2010**, 29 (4), 801–805.
- (10) Macnaughtan, M. L.; Johnson, M. J. A.; Kampf, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (25), 7708–7709.
- (11) Vignolle, J.; Cattoën, X.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (8), 3333–3384.
- (12) Valyaev, D. A.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Organometallics* **2008**, 27 (20), 5180–5183.
- (13) Valyaev, D. A.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Organometallics* **2011**, 30 (8), 2318–2332.
- (14) Jaouen, G.; Top, S.; Vessières, A.; Alberto, R. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 600 (1–2), 23–36.
- (15) Cotton, F. A.; Falvello, L. R.; Najjar, R. C. *Organometallics* **1982**, 1 (12), 1640–1644.
- (16) Fischer, E. O.; Reitmeier, R.; Ackermann, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22 (5), 411–412.
- (17) Sieber, W. J.; Wolfgruber, M.; Kreissl, F. R.; Orama, O. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 270 (2), C41–C44.
- (18) Hovnanian, N.; Hubert-Pfalzgraf, L. G. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 299 (2), C29–C31.
- (19) Anstice, H. M.; Fielding, H. H.; Gibson, V. C.; Housecroft, C.; Kee, T. P. *Organometallics* **1991**, 10 (7), 2183–2191.
- (20) Lehotkay, T.; Wurst, K.; Jaitner, P.; Kreißl, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 523 (1), 105–110.
- (21) Dovesi, S.; Solari, E.; Scopelliti, R.; Floriani, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38 (16), 2388–2391.
- (22) Merceron-Saffon, N.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689 (8), 1431–1435.
- (23) Teuma, E.; Lyon-Saunier, C.; Gornitzka, H.; Mignani, G.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (24–25), 5541–5545.
- (24) Fischer, E. O.; Reitmeier, R. *Z Naturforsch* **1983**, 38b, 582–586.
- (25) Despagne, E.; Miqueu, K.; Gornitzka, H.; Dyer, P. W.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (40), 11834–11835.
- (26) Martin, D.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (11), 1700–1703.
- (27) Masuda, J.; Martin, D.; Lyon-Saunier, C.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Chem. Asian J.* **2007**, 2 (1), 178–187.

- (28) Cantat, T.; Mézailles, N.; Maigrot, N.; Ricard, L.; Le Floch, P. *Chem Commun* **2004**, 11, 1274–1275.
- (29) Yu, I.; Wallis, C. J.; Patrick, B. O.; Mehrkhodavandi, P. *Organometallics* **2009**, 28 (21), 6370–6373.
- (30) Filippou, A. C.; Wössner, D.; Kociok-Köhn, G.; Hinz, I. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541 (1–2), 333–343.
- (31) Uedelhoven, W.; Eberl, K.; Sieber, W.; Roland Kreissl, F. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236 (3), 301–307.
- (32) Kreißl, F. R.; Eberl, K.; Stückler, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16 (9), 654–654.
- (33) Romero, P. E.; Piers, W. E.; McDonald, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43 (45), 6161–6165.
- (34) Romero, P. E.; Piers, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (6), 1698–1704.
- (35) Valyaev, D. A.; Bastin, S.; Utegenov, K. I.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Chem. - Eur. J.* **2014**, 20 (8), 2175–2178.
- (36) Top, S.; Kaloun, E. B.; Toppi, S.; Herrbach, A.; McGlinchey, M. J.; Jaouen, G. *Organometallics* **2001**, 20 (22), 4554–4561.
- (37) Telegina, L. N.; Ezernitskaya, M. G.; Godovikov, I. A.; Babievskii, K. K.; Lokshin, B. V.; Strelkova, T. V.; Borisov, Y. A.; Loim, N. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009 (24), 3636–3643.
- (38) Kee, J. W.; Tan, Y. Y.; Swennenhuis, B. H. G.; Bengali, A. A.; Fan, W. Y. *Organometallics* **2011**, 30 (8), 2154–2159.
- (39) Sentets, S.; Serres, R.; Ortin, Y.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2008**, 27 (9), 2078–2091.
- (40) Traverso, O.; Scandola, F. *Inorganica Chim. Acta* **1970**, 4, 493–498.
- (41) Bock, C. R.; Wrighton, M. S. *Inorg. Chem.* **1977**, 16 (6), 1309–1313.
- (42) Leep, C. J.; Kingsbury, K. B.; McElwee-White, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110 (22), 7535–7536.
- (43) Carter, J. D.; Kingsbury, K. B.; Wilde, A.; Schoch, T. K.; Leep, C. J.; Pham, E. K.; McElwee-White, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113 (8), 2947–2954.
- (44) Main, A. D.; McElwee-White, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119 (19), 4551–4552.
- (45) Wolff, T. E.; Klemann, L. P. *Organometallics* **1982**, 1 (12), 1667–1670.
- (46) Wolf, J.; Manger, M.; Schmidt, U.; Fries, G.; Barth, D.; Weberndörfer, B.; Vicic, D. A.; Jones, W. D.; Werner, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 11, 1867–1876.
- (47) Fischer, E. O.; Plabst, D. *Chem. Ber.* **1974**, 107 (10), 3326–3331.
- (48) Casey, C. P.; Brunsvold, W. R. *Inorg. Chem.* **1977**, 16 (2), 391–396.
- (49) Fernández, I.; Sierra, M. A.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Cossío, F. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008 (15), 2454–2462.
- (50) Valyaev, D. A.; Filippov, O. A.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (21), 6315–6319.
- (51) Grotjahn, D. B.; Bikzhanova, G. A.; Collins, L. S. B.; Concolino, T.; Lam, K.-C.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (21), 5222–5223.
- (52) Miyashita, A.; Shitara, H.; Nohira, H. *Organometallics* **1985**, 4 (8), 1463–1464.
- (53) Savaranamuthu, A.; Bruce, A. E.; Bruce, M. R. M.; Fermin, M. C.; Hneihen, A. S.; Bruno, J. W. *Organometallics* **1992**, 11 (6), 2190–2198.
- (54) Miyashita, A.; Sugai, R.; Yamamoto, J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428 (1–2), 239–247.
- (55) Fernández, I.; Sierra, M. A.; Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Cossío, F. P. *Chem. - Eur. J.* **2005**, 11 (20), 5988–5996.

- (56) Fernández, I.; Sierra, M. A.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Cossío, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13892–13899.
- (57) Fernández, I.; Cossío, F. P.; Sierra, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (7), 479–490.
- (58) Lehotkay, T.; Jaitner, P.; Wurst, K.; Kreißl, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583* (1–2), 120–125.
- (59) Marinas Pérez, J.; Helten, H.; Donnadiou, B.; Reed, C. A.; Streubel, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (14), 2615–2618.
- (60) Pérez, J. M.; Helten, H.; Schnakenburg, G.; Streubel, R. *Chem. - Asian J.* **2011**, *6* (6), 1539–1545.
- (61) Karsch, H. H.; Klein, H.-F.; Schmidbaur, H. *Angew. Chem.* **1975**, *87* (17), 630–631.
- (62) Rathke, J. W.; Muettert, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (11), 3272–3273.
- (63) Karsch, H. H.; Schmidbaur, H. *Z Naturforsch* **1977**, *32*, 762–767.
- (64) Gibson, V. C.; Grebenik, P. D.; Green, M. L. H. *J Chem Soc Chem Commun* **1983**, No. 19, 1101–1102.
- (65) Bergman, R. G.; Seidler, P. F.; Wenzel, T. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (14), 4358–4359.
- (66) Gibson, V. C.; Graimann, C. E.; Hare, P. M.; Green, M. L. H.; Bandy, J. A.; Grebenik, P. D.; Prout, K. *J Chem Soc Dalton Trans* **1985**, *10*, 2025–2035.
- (67) Gotzig, J.; Werner, R.; Werner, H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290* (1), 99–114.
- (68) Karsch, H. H.; Deubelly, B.; Hofmann, J.; Pieper, U.; Mueller, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (11), 3654–3656.
- (69) Bresciani, N.; Calligaris, M.; Delise, P.; Nardin, G.; Randaccio, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96* (17), 5642–5643.
- (70) Cox, E. D.; Cook, J. M. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (6), 1797–1842.
- (71) Arend, M.; Westermann, B.; Risch, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (8), 1044–1070.
- (72) Bur, S. K.; Martin, S. F. *Tetrahedron* **2001**, *57* (16), 3221–3242.
- (73) Royer, J.; Bonin, M.; Micouin, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (5), 2311–2352.
- (74) Maryanoff, B. E.; Zhang, H.-C.; Cohen, J. H.; Turchi, I. J.; Maryanoff, C. A. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (3), 1431–1628.
- (75) Erkkilä, A.; Majander, I.; Pihko, P. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (12), 5416–5470.
- (76) List, B. *Chem. Commun.* **2006**, *8*, 819–824.
- (77) Mukherjee, S.; Yang, J. W.; Hoffmann, S.; List, B. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (12), 5471–5569.
- (78) Grondal, C.; Jeanty, M.; Enders, D. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (3), 167–178.
- (79) Nielsen, M.; Worgull, D.; Zweifel, T.; Gschwend, B.; Bertelsen, S.; Jørgensen, K. A. *Chem Commun* **2011**, *47* (2), 632–649.
- (80) Jensen, K. L.; Dickmeiss, G.; Jiang, H.; Albrecht, Ł.; Jørgensen, K. A. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (2), 248–264.
- (81) Igau, A.; Baceiredo, A.; Gruetzmacher, H.; Pritzkow, H.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (17), 6853–6854.
- (82) Guerret, O.; Bertrand, G. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30* (12), 486–493.
- (83) Bates, J. I.; Gates, D. P. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18* (6), 1674–1683.
- (84) Heim, U.; Pritzkow, H.; Schönberg, H.; Grützmacher, H. *J Chem Soc Chem Commun* **1993**, *8*, 673–674.
- (85) Thomaier, J.; Alcaraz, G.; Grützmacher, H.; Hillebrecht, H.; Marchand, C.; Heim, U. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535* (1–2), 91–97.

- (86) Lavigne, F.; Maerten, E.; Alcaraz, G.; Saffon-Merceron, N.; Acosta-Silva, C.; Branchadell, V.; Baceiredo, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (26), 8864–8865.
- (87) Grützmacher, H.; Pritzkow, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30* (6), 709–710.
- (88) Hasegawa, Y.; Daniliuc, C. G.; Kehr, G.; Erker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (45), 12168–12171.
- (89) Hasegawa, Y.; Kehr, G.; Ehrlich, S.; Grimme, S.; Daniliuc, C. G.; Erker, G. *Chem Sci* **2014**, *5* (2), 797–803.
- (90) Bates, J. I.; Gates, D. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (50), 15998–15999.
- (91) Heim, U.; Pritzkow, H.; Fleischer, U.; Grützmacher, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32* (9), 1359–1361.
- (92) Heim, U.; Pritzkow, H.; Fleischer, U.; Grützmacher, H.; Sanchez, M.; Réau, R.; Bertrand, G. *Chem. - Eur. J.* **1996**, *2* (1), 68–74.
- (93) Heim, U.; Pritzkow, H.; Schönberg, H.; Grützmacher, H. *J Chem Soc Chem Commun* **1993**, *8*, 673–674.
- (94) Leonard, N. J.; Hay, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78* (9), 1984–1987.
- (95) Fernández, I.; Bickelhaupt, F. M. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (14), 4953–4967.
- (96) Zhu, K.; Achord, P. D.; Zhang, X.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 13044–13053.
- (97) Meiners, J.; Friedrich, A.; Herdtweck, E.; Schneider, S. *Organometallics* **2009**, *28* (21), 6331–6338.
- (98) King, R. B.; Sadanani, N. D.; Sundaram, P. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, *8*, 477–478.
- (99) Rohlík, Z.; Holzhauser, P.; Kotek, J.; Rudovský, J.; Němec, I.; Hermann, P.; Lukeš, I. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691* (11), 2409–2423.
- (100) Guillen, F.; Rivard, M.; Toffano, M.; Legros, J.-Y.; Daran, J.-C.; Fiaud, J.-C. *Tetrahedron* **2002**, *58* (29), 5895–5904.
- (101) Galland, A.; Dobrota, C.; Toffano, M.; Fiaud, J.-C. *Tetrahedron Asymmetry* **2006**, *17* (16), 2354–2357.
- (102) Vella, P. A.; Beno, M.; Schultz, A. J.; Williams, J. M. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205* (1), 71–78.
- (103) Benson, I. B.; Knox, S. A. R.; Stansfield, R. F. D.; Woodward, P. *J Chem Soc Dalton Trans* **1981**, *1*, 51–55.
- (104) Cutler, A.; Ehntholt, D.; Giering, W. P.; Lennon, P.; Raghu, S.; Rosan, A.; Rosenblum, M.; Tancrede, J.; Wells, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (12), 3495–3507.
- (105) Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R.; Lichtenberger, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (3), 585–591.
- (106) Schilling, B. E. R.; Hoffmann, R.; Faller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101* (3), 592–598.
- (107) Kostic, N. M.; Fenske, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (14), 3879–3884.
- (108) Caulton, K. G. *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38* (1), 1–43.
- (109) Granoff, B.; Jacobson, R. A. *Inorg. Chem.* **1968**, *7* (11), 2328–2333.
- (110) Alt, H.; Herberhold, M.; Kreiter, C. G.; Strack, H. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77* (3), 353–367.
- (111) Herberhold, M.; Kreiter, C. G.; Stüber, S.; Wiedersatz, G. O. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96* (1), 89–94.
- (112) Alt, H.; Herberhold, M.; Kreiter, C. G.; Strack, H. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102* (4), 491–505.
- (113) Alt, H. G.; Engelhardt, H. E. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346* (2), 211–218.

- (114) Valyaev, D. A.; Brousses, R.; Lugan, N.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17* (24), 6602–6605.
- (115) Lugan, N.; Fernández, I.; Brousses, R.; Valyaev, D. A.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Dalton Trans* **2013**, 42 (4), 898–901.
- (116) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09 Revision C.01*; Gaussian Inc. Wallingford CT, **2009**.
- (117) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124* (22), 224105.
- (118) Glendenning, E. D.; Badenhoop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. *NBO 5.0*; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, **2001**.
- (119) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88* (6), 899–926.
- (120) Foster, J. P.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (24), 7211–7218.
- (121) Reed, A. E.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83* (4), 1736–1740.
- (122) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (123) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100.
- (124) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- (125) Bader, R. F. W. *Atoms in molecules: a quantum theory*; The International series of monographs on chemistry; Clarendon Press; Oxford University Press: Oxford [England] : New York, **1994**.
- (126) Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (5), 893–928.
- (127) Espinosa, E.; Molins, E.; Lecomte, C. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285* (3–4), 170–173.
- (128) Espinosa, E.; Alkorta, I.; Rozas, I.; Elguero, J.; Molins, E. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336* (5–6), 457–461.

Chapitre 3

I. Introduction	105
II. Synthèse et caractérisations des pré-ligands bidentes [P]-C-[NHC-H]X..	106
III. Synthèse et caractérisations des pré-ligands tridentes et tétradentes [P]-C-[NHC-H]X-(C) _n -[L]	117
1) Synthèse et caractérisation des pré-ligands tridentes.....	117
2) Synthèse et caractérisation des pré-ligands tétradentes.....	124
IV. Limitations de la méthode	127
V. Les ligands phosphine-NHC ^{Ph,Mes} 28 et phosphine-NHC-pyridine ^R 39	131
VI. Conclusion	133
VII. Bibliographie	135

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation de pré-ligands polydentes incorporant le motif [P]-C-[NHC]

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté en détail la synthèse, la structure et la réactivité d'une série de complexes méthylènegosphonium de manganèse(I) dont la réactivité vis-à-vis des nucléophiles est exclusivement centrée sur l'atome de carbone du ligand pour former des complexes de phosphine incorporant le nucléophile dans un de ses substituants (Schéma 3.1).

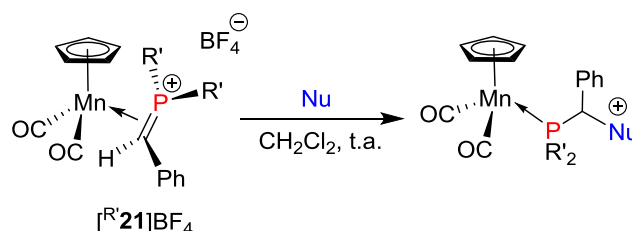


Schéma 3.1. Attaque nucléophile sur un complexe méthylènegosphonium de manganèse

Des travaux préliminaires réalisés dans notre équipe ont montré que ce type de réactivité peut être observée non seulement avec l'ion chlorure – qui a été l'objet d'études mécanistiques – mais également avec des substrats neutres au caractère nucléophile peu marqué tels que la triphénylphosphine, le méthanol, la mésitylamine, la tétraméthylthiourée et surtout le N-mésityl imidazole. Le ligand méthylènegosphonium coordonné au manganèse s'avérait donc suffisamment électrophile pour quaterniser un imidazole N-substitué et produire dans des conditions très douces un complexe de phosphine portant un groupement imidazolium précurseur "naturel" d'un carbène N-hétérocyclique (Schéma 3.2).¹

Dans la mesure où il avait été également démontré dans notre équipe que la phosphine dans un complexe de type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{P}]$ pouvait être quantitativement démétallée en solution dans le dichlorométhane par une simple irradiation dans le domaine du visible,² la séquence de réaction pouvait donc devenir une méthode viable de synthèse des sels d'imidazolium de type $[\text{P}]\text{-C-}[\text{NHC-H}]\text{X}$, précurseurs de ligands associant phosphine et carbènes N-hétérocycliques $[\text{P}]\text{-C-}[\text{NHC}]$, les complexes dérivés pouvant avoir un intérêt dans le domaine de la catalyse homogène comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif.

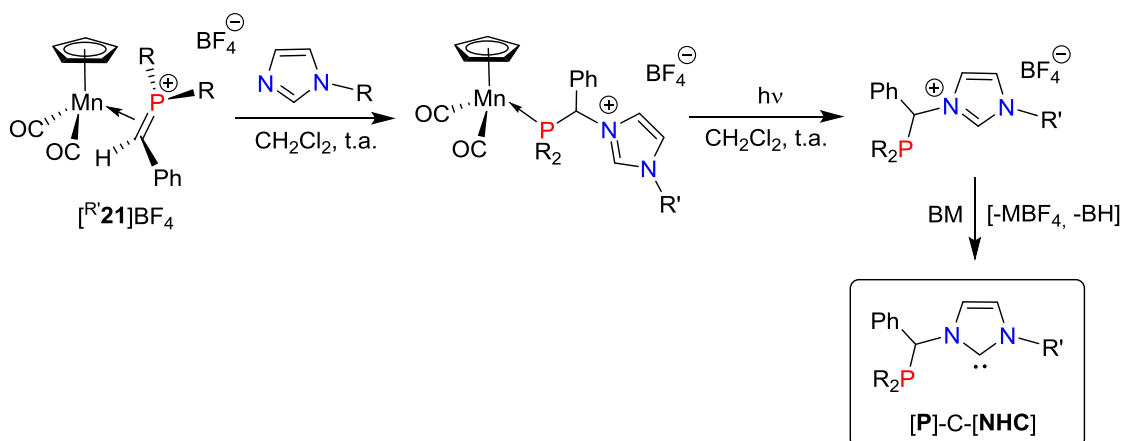


Schéma 3.2. Synthèse de ligands [NHC]-C-[P] à partir de complexes méthylènegosphonium de manganèse(I) $[R'21]BF_4$

Considérant que les méthodes de synthèse des pré-ligands $[P]-C-[NHC-H]X$ existantes étaient multi-étapes et procédaient parfois avec un rendement modéré,³⁻⁷ il était intéressant d'évaluer l'efficacité, l'étendue et éventuellement les limitations de cette nouvelle méthode et ceci fait l'objet de ce troisième chapitre.

II. Synthèse et caractérisations des pré-ligands bidentes $[P]-C-[NHC-H]X$

Une série de pré-ligands à motif $[P]-C-[NHC-H]^+$ potentiellement bidentes a donc été synthétisée à partir des complexes méthylènegosphonium de manganèse(I) et des imidazoles N-substitués, selon la réaction générale présentée sur le Schéma 3.2.

Cette méthode de synthèse est *a priori* modulable car on peut faire varier facilement les substituants portés par le phosphore au sein des complexes méthylènegosphonium de manganèse comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent ($R = Ph, Cy, iPr, tBu, NiPr_2, Phos$), comme on peut bien sûr faire varier le substituant porté par l'atome d'azote de l'imidazole. Pour les seconds, seront considérés des substituants aliphatiques comme l'adamantyl (Ad) ou des substituants aromatiques comme le 2,4,6-triméthylphényl (Mes) ou le 2,6-diisopropylphényl (DiPP) afin de faire varier l'encombrement stérique.

Les imidazoles N-substitués ont été synthétisés selon le même principe de réaction, l'origine du groupement R' porté *in fine* par l'azote étant l'amine primaire $R'NH_2$ correspondante. Une double condensation aldolique est réalisée avec l'amine $R'NH_2$ puis par un dérivé ammoniacal pour former la diimine $R'25$ qui va être cyclisée grâce au formaldéhyde pour donner l'imidazole substitué $R'26$ (Schéma 3.3).

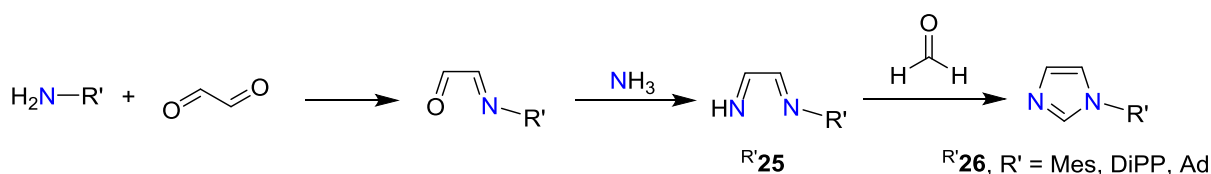


Schéma 3.3. Méthode générale de synthèse des imidazoles substitués

Les imidazoles N-substitués par le mésityl et le DiPP ont été finalement synthétisés selon des protocoles déjà décrits dans la littérature.^{8,9} Pour l'imidazole substitué par un groupement adamantyl, le protocole déterminé s'est inspiré de celui de la synthèse du N-(*tert*-butyl)imidazole¹⁰ car celui décrit dans la littérature¹¹ n'avait pas permis d'obtenir le produit désiré.

Ces synthèses ont été menées à grande échelle, de 20 à 40 millimoles. Les imidazoles N-substitués ont été purifiés par colonne chromatographique sur silice ou par distillation avec un système de four à boules et ont été obtenus avec des rendements modestes mais malgré tout viables compte tenu de la disponibilité des réactifs (Tableau 3.1). Leur pureté a été chaque fois évaluée par RMN.

	Mes- 26	DiPP- 26	Ad- 26
Rdt (%)	55	30	26

Tableau 3.1. Rendements de la synthèse des imidazoles substitués

L'addition des imidazoles N-substitués **R'26** aux complexes méthylènegphosphonium de manganèse(I) [**R21**]⁺BF₄⁻ est effectuée dans des conditions très douces, à température ambiante dans le dichlorométhane (Schéma 3.4). Les temps de réaction sont très courts (<30 minutes) et la réaction est même instantanée pour R = Ph et R' = Mes.

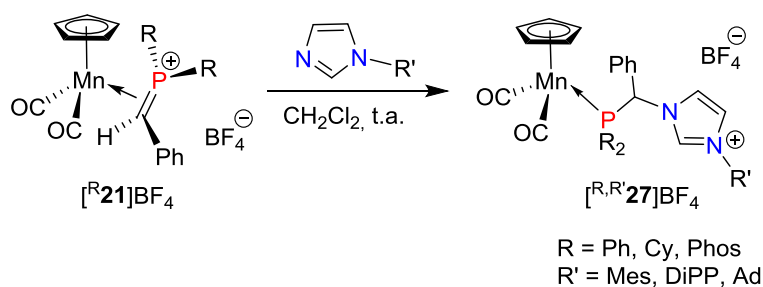


Schéma 3.4. Synthèse des complexes κ^1 -phosphine de manganèse [**R,R'**27]BF₄

Le suivi des réactions est effectué par spectroscopie infrarouge en solution dans le dichlorométhane en estimant la disparition des deux bandes ν_{CO} du complexe méthylènegphosphonium [**R21**]⁺BF₄⁻ au profit de deux autres correspondant au complexe Cp(CO)₂Mn(κ^1 P-phosphine-imidazolium) [**R,R'**27]BF₄ (Figure 3.1).

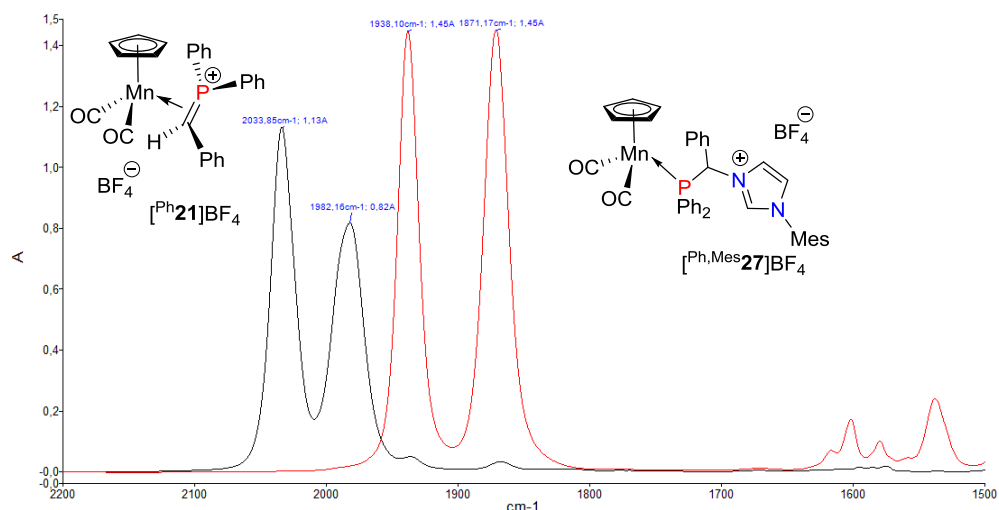


Figure 3.1. Exemple de suivi par infrarouge pour la formation du complexe $[\text{Ph,Mes27}]\text{BF}_4$ (tracé rouge) à partir $[\text{Ph21}]\text{BF}_4$ (tracé noir) en solution dans le dichlorométhane

Les complexes $[\text{R,R'}27]\text{BF}_4$ n'ont pas été isolés mais un aliquot a été chaque fois prélevé en fin de réaction afin de pouvoir réaliser les analyses en spectroscopie RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H des bruts réactionnels.

Les caractéristiques IR des complexes $[\text{R,R'}27]\text{BF}_4$ dans la région des ligands carbonyle sont rassemblés dans le Tableau 3.2. Il apparaît tout d'abord que les bandes de vibrations dans les complexes $[\text{R,R'}27]\text{BF}_4$ sont déplacées de plus de 100 cm^{-1} vers les basses fréquences par rapport à celle des précurseurs $[\text{R21}]\text{BF}_4$, dans une zone finalement caractéristique des complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}[\text{P}]$ (à titre d'exemple, IR $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPh}_3)$ ν_{CO} 1936, 1870 cm^{-1}).¹² La différence notable entre les spectres IR des séries $[\text{Ph,R'}27]\text{BF}_4$ et $[\text{Cy,Mes27}]\text{BF}_4$ ou $[\text{Phos,Mes27}]\text{BF}_4$ ($\Delta\nu_{\text{CO}} = -17\text{ cm}^{-1}$) reflète le caractère plus donneur des phosphines entièrement aliphatiques dans les deux derniers complexes, dont le spectre IR est d'ailleurs très comparable à celui de $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{PCy}_3)]$ (ν_{CO} 1924, 1853 cm^{-1}).¹²

Complexe		$[\text{Ph,Mes27}]\text{BF}_4$	$[\text{Ph,DiPP27}]\text{BF}_4$	$[\text{Ph,Ad27}]\text{BF}_4$	$[\text{Cy,Mes27}]\text{BF}_4$	$[\text{Phos,Mes27}]\text{BF}_4$
IR ν_{CO} (cm^{-1})		1938.5, 1871.5	1938.5, 1872.5	1936.5, 1869.0	1923.5, 1853.5	1928.5, 1861.5
RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ P (ppm)		110.1	111.2	112.4	113.4	137.4
RMN ^1H	δ H _{2imid} (ppm)	8.95 (s)	9.15 (s)	8.88 (s)	8.95 (s)	8.94 (s)
	δ H _{4,5imid} (ppm)	7.18 (s), 7.07 (s)	7.31-7.26 (m), 7.21 (s)	7.63-7.34 (m)	7.23 (s), 7.08 (s)	8.28 (s), 8.05 (s)
	δ C(H)Ph (ppm)	7.02 (s)	7.12 (s)	6.83 (s)	7.00 (s)	6.33 (s)
IR : CH_2Cl_2 . RMN : CDCl_3 , 162.0 MHz ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) ou 400.1 MHz (^1H), t.a.						

Tableau 3.2. Sélection de données spectroscopiques IR et RMN pour les complexes $[\text{R,R'}27]\text{BF}_4$

Les spectres RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ des complexes $[\text{R,R}'\mathbf{27}]\text{BF}_4$ mettent en évidence un singulet entre δ 110.1 ppm et δ 137.4 ppm (Tableau 3.2), dans une zone tout à fait conforme pour des complexes de type $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\kappa^1\text{P-phosphine})$.^{2,13}

En RMN ^1H , on retrouve un signal caractéristique du proton en position 2 de l'imidazolium à bas champ, au-delà de δ 8.5 ppm (δ 8.95 ppm pour le complexe $[\text{Ph,Mes}\mathbf{27}]\text{BF}_4$) (Figure 3.2). Le proton du lien benzylidène, qui est commun à tous les ligands, comme les protons du squelette arrière de l'imidazolium, sont parfois difficiles à discriminer des protons aromatiques. Ils apparaissent par exemple à δ 7.02 ppm, et δ 7.18 ppm et δ 7.07 ppm, respectivement, pour $[\text{Ph,Mes}\mathbf{27}]\text{BF}_4$. Pour ce dernier, on observe également les pics des protons aromatiques du groupement mésityl à 6.93 ppm et ceux des méthyles de ce même fragment à 2.30 ppm pour la position *para*, à 1.86 et 1.78 ppm pour les positions *ortho*. On observe deux signaux pour les positions *ortho* car ils ne sont pas équivalents à cause de la présence du carbone stéréogénique.

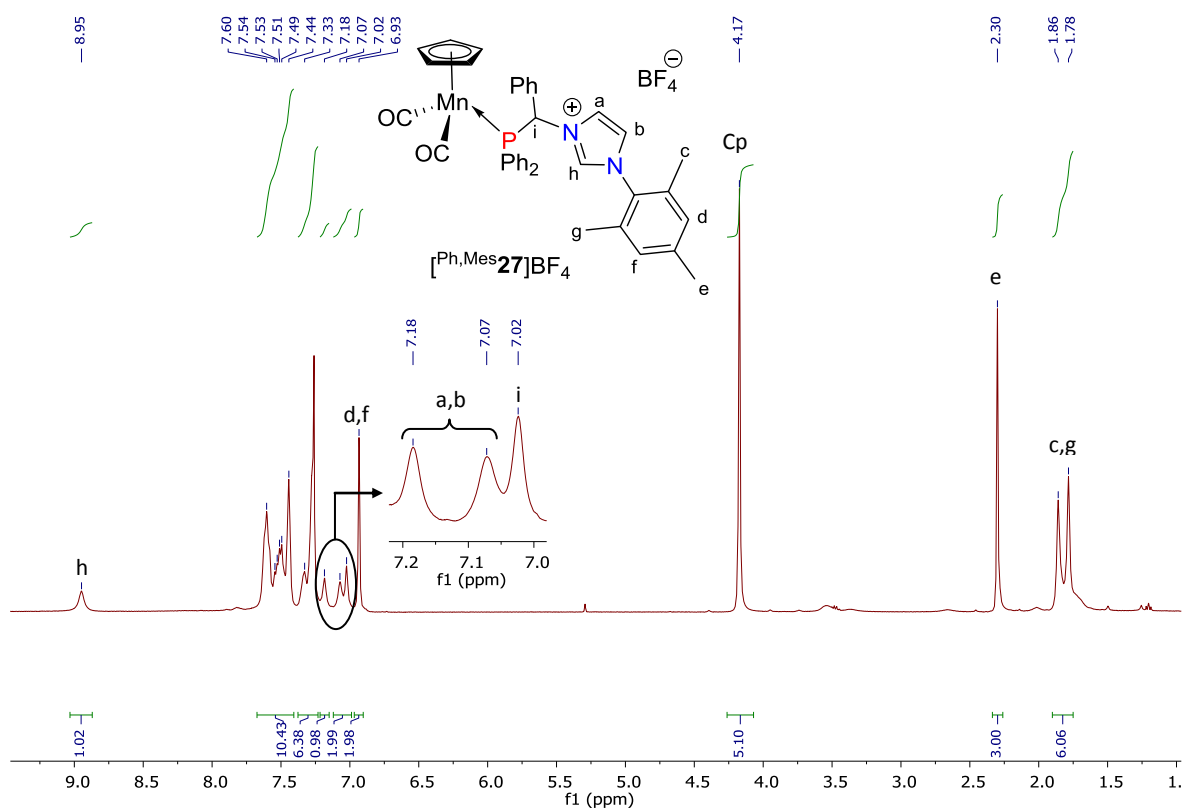


Figure 3.2. Spectre RMN ^1H du complexe $\kappa^1\text{P-phosphine}$ de manganèse(I) $[\text{Ph,Mes}\mathbf{27}]\text{BF}_4$ (CDCl_3 , 400.1 MHz, t.a.)

Les complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\kappa^1\text{P-phosphine-imidazolium}) [\text{R,R}'\mathbf{27}]\text{BF}_4$, générés donc *in situ*, sont ensuite transférés dans un réacteur photochimique (Figure 3.3) pour y être irradié dans le domaine du visible et libérer les pré-ligands phosphine-imidazolium correspondants (Schéma 3.5).

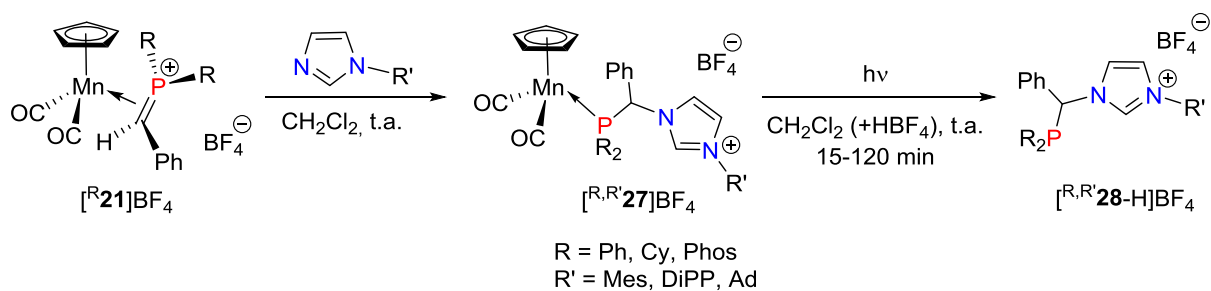


Schéma 3.5. Synthèse des pré-ligands $[^{R,R'}\text{28-H}]\text{BF}_4$ par irradiation des complexes $[^{R,R'}\text{27}]\text{BF}_4$

La réaction est en fait conduite en présence d'acide HBF_4 afin d'accélérer le processus de décomplexation. Au cours de l'irradiation, on peut observer un dégagement gazeux qui va cesser en fin de réaction, correspondant vraisemblablement à un dégagement de monoxyde de carbone. La réaction est suivie par spectroscopie infrarouge jusqu'à disparition des bandes ν_{CO} du complexe de départ. La solution est alors incolore et un précipité blanc relativement abondant est observé. Les temps optimaux d'irradiation sont de 15 min pour $[^{\text{Ph,Mes}}\text{27}]\text{BF}_4$, $[^{\text{Ph,DiPP}}\text{27}]\text{BF}_4$ et $[^{\text{Ph,Ad}}\text{27}]\text{BF}_4$, 1h pour $[^{\text{Phos,Mes}}\text{27}]\text{BF}_4$ et 2h pour $[^{\text{Cy,Mes}}\text{27}]\text{BF}_4$. Après traitement adéquat du brut réactionnel (voir partie expérimentale pour les détails), les pré-ligands $[^{R,R'}\text{28-H}]\text{BF}_4$ ont été isolés sous la forme de poudres blanches ou brunes ($[^{\text{Phos,Mes}}\text{28-H}]\text{BF}_4$) avec des rendements compris entre 50% et 92% (Tableau 3.3). Le rendement relativement modeste pour $[^{\text{Cy,Mes}}\text{28-H}]\text{BF}_4$ pourrait s'expliquer par sa très grande sensibilité vis-à-vis de l'oxydation qu'il a été difficile d'éviter lors du traitement.

Le devenir du fragment $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ lors de la décomposition photo induite n'a pas été analysé dans le détail. L'analyse du précipité blanc visible en fin de réaction par diffraction des rayons X a toutefois montré qu'il s'agissait essentiellement de MnCl_2 .

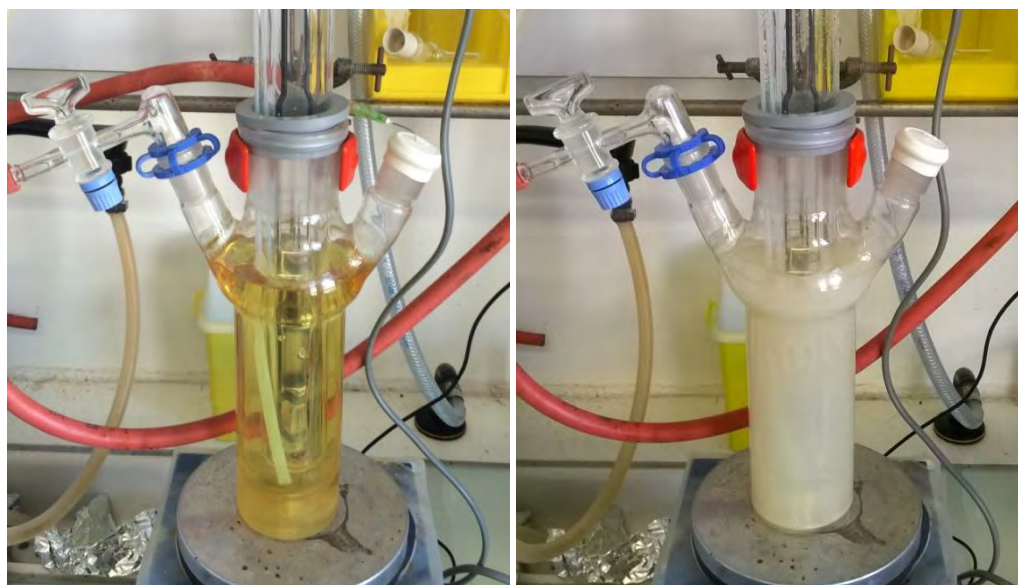


Figure 3.3. Les photos de la solution du complexe $[^{R,R'}\text{27}]\text{BF}_4$ dans le réacteur photochimique avant (à gauche) et après (à droite) l'irradiation

Pré-ligand	[^{Ph,Mes} 28-H]BF ₄	[^{Ph,DiPP} 28-H]BF ₄	[^{Ph,Ad} 28-H]BF ₄	[^{Cy,Mes} 28-H]BF ₄	[^{Phos,Mes} 28-H]BF ₄
Rdt (%)	92	64	67	50	85

Tableau 3.3. Rendements de la synthèse des pré-ligands [^{R,R'}28-H]BF₄

Les pré-ligands [^{R,R'}28-H]BF₄ ont été complètement caractérisés en spectroscopie RMN ³¹P{¹H}, ¹H et ¹³C{¹H}. Leurs caractéristiques spectroscopiques les plus pertinentes sont rassemblées dans le Tableau 3.4. Seules celles des pré-ligands [^{Ph,DiPP}28-H]BF₄ et [^{Phos,Mes}28-H]BF₄ seront détaillées plus loin.

Pour les spectres RMN ³¹P{¹H} (Tableau 3.4), on observe un singulet compris entre δ – 5.8 et –6.1 ppm pour les pré-ligands [^{Ph,R'}28-H]BF₄, et un singulet à plus bas champ, δ 13.8 et 16.7 ppm pour [^{Cy,Mes}28-H]BF₄ et [^{Phos,Mes}28-H]BF₄, respectivement, ce qui reflète la nature aliphatique des substituants portés par le phosphore dans ces derniers. La présence d'un seul singulet dans le spectre RMN ³¹P{¹H} de [^{Phos,Mes}28-H]BF₄ est remarquable car elle traduit une totale diastéréosélectivité de l'addition de l'imidazole ^{Mes}26 sur le complexe [^{Phos}21]BF₄. Ce point est particulièrement important dans la perspective d'utiliser le complexe [^{Phos}21]BF₄ sous sa forme optiquement active car cela suggère que [^{Phos,Mes}28-H]BF₄ serait alors produit sous forme d'un seul énantiomère.

Pré-ligand		[^{Ph,Mes} 28-H]BF ₄	[^{Ph,DiPP} 28-H]BF ₄	[^{Ph,Ad} 28-H]BF ₄	[^{Cy,Mes} 28-H]BF ₄	[^{Phos,Mes} 28-H]BF ₄
RMN ³¹ P{ ¹ H} δ P (ppm)		-6.0	-5.8	-6.1	13.8	16.7
RMN ¹ H	δ H2 _{imid} (ppm)	8.87 (t) ⁴ J _{HH} = 1.2 Hz, ⁴ J _{PH} = 1.2 Hz	9.06 (s)	8.65 (s)	9.33 (s)	9.14 (s)
	δ H4,5 _{imid} (ppm)	7.95 (t), 7.11 (t) ³ J _{HH} = 1.6 Hz, ⁴ J _{PH} = 1.6 Hz	8.04 (s), 7.80 (s)	7.87 (s), 7.85 (s)	8.18 (s), 7.11 (s)	7.62 (s), 7.20 (s)
	δ C(H)Ph (ppm)	6.95 (d) ² J _{PH} = 3.2 Hz	7.20 (br. s)	6.76 (d) ² J _{PH} = 2.9 Hz	6.47 (d) ² J _{PH} = 3.1 Hz	6.20 (d) ² J _{PH} = 3.2 Hz
CDCl ₃ , 162.0 MHz (³¹ P{ ¹ H}) ou 400.1 MHz (¹ H), t.a.						

Tableau 3.4. Sélection de données spectroscopiques pour les pré-ligands [^{R,R'}28-H]BF₄

Pour les spectres RMN ¹H et ¹³C{¹H} du pré-ligand [^{Ph,DiPP}28-H]BF₄, on remarque que les groupements *i*Pr du DiPP ne sont pas équivalents à cause de la présence du lien benzyldène avec son atome de carbone stéréogénique, on retrouve donc deux signaux différents pour les protons CH à δ 1.90 et 1.59 ppm (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz) et pour les protons CH₃ à δ 1.07 et 0.94 ppm (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz) (Figure 3.4). Le signal du proton de la position benzylique est un singulet large à δ 7.20 ppm. Le proton caractéristique de la position 2 de l'imidazolium apparaît à δ 9.06 ppm. Les autres signaux des protons de l'imidazolium se situent à δ 8.04 et 7.80 ppm, les pics des protons aromatiques du groupement DiPP se trouvent à 7.78 et 7.06 ppm.

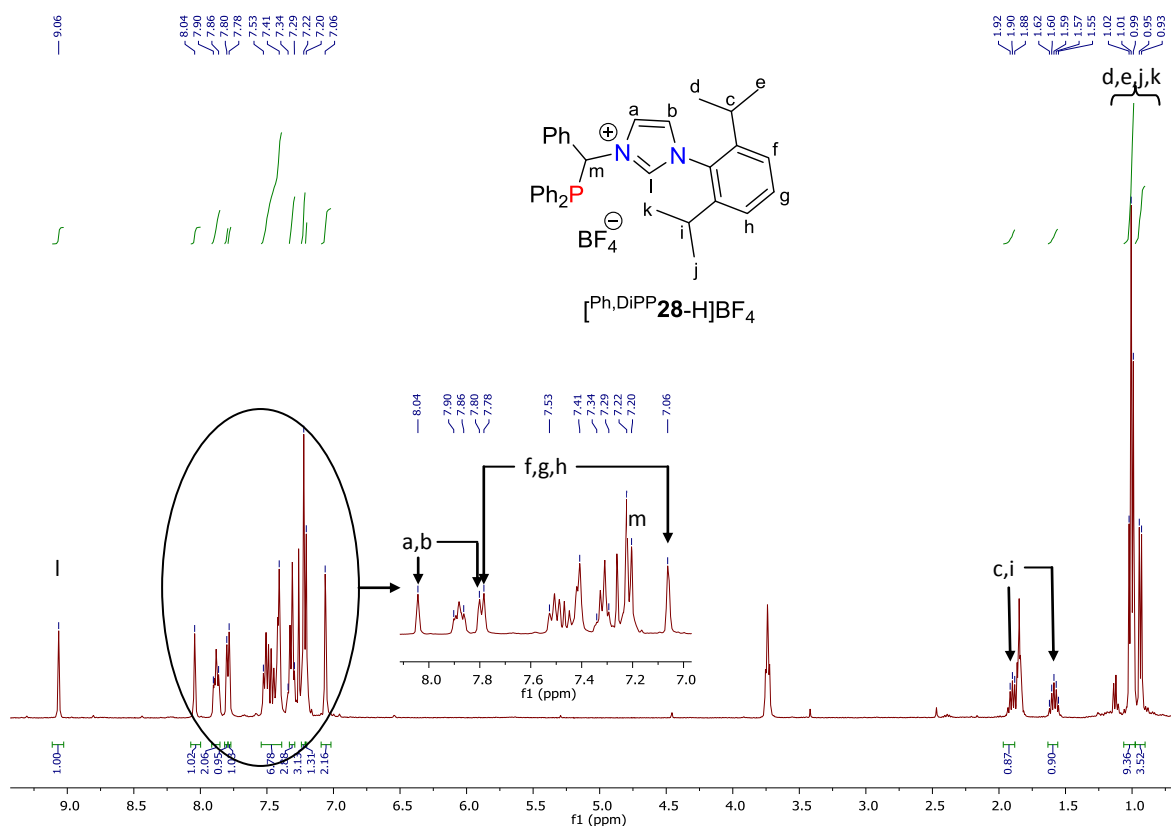


Figure 3.4. Spectre RMN ^1H du pré-ligand $[\text{Ph,DiPP-28-H}]\text{BF}_4$ (CDCl_3 , 400.1 MHz, t.a.)

Dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du pré-ligand $[\text{Ph,DiPP-28-H}]\text{BF}_4$, le signal caractéristique du lien benzylidène apparaît à δ 63.0 ppm ($d, {}^1J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz) (Figure 3.5). Les groupements *iPr* apparaissent à δ 68.1 ppm pour les CH, à δ 28.8, 28.5, 24.5 et 24.2 ppm pour les CH_3 . Les signaux de l'imidazole sont observés à δ 121.9 ppm ($d, {}^3J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz) pour la position 2, à δ 124.9 et 124.8 ppm pour les positions 4 et 5. Les signaux à δ 135.4 et 135.3 ppm peuvent être attribués aux atomes de carbone quaternaires en position *ortho* du groupement DiPP, le signal à 130.0 ppm au carbone *ipso* du DiPP, le doublet à 132.4 ppm (${}^1J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz) aux carbones *ipso* des phényl du fragment PPh_2 et à 131.8 (d) ppm, on trouve le dernier carbone quaternaire de phényl situé sur le lien benzylidène (${}^2J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz). Les signaux de RMN les plus caractéristiques du pré-ligand $[\text{Ph,R}^1\text{-28-H}]\text{BF}_4$ sont comparables à ceux du composé $[\text{MesIm}(2\text{-Me})\text{CH}_2\text{PPh}_2]\text{PF}_6$ synthétisé par le groupe de Zhang¹⁴ et de $[\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{BenzImCH}_2\text{PPh}_2]\text{PF}_6$ (**68-H**) PF_6 mentionné dans le Chapitre I) synthétisé par Rieger.¹⁵

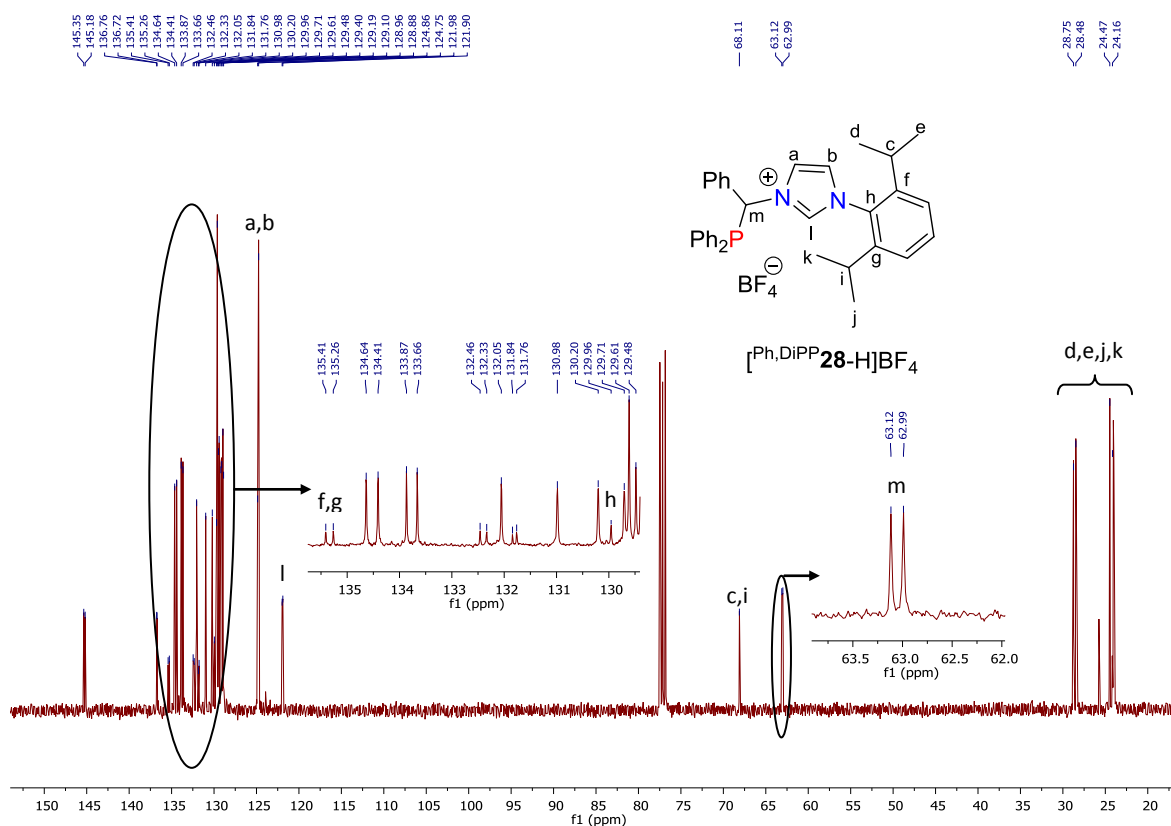


Figure 3.5. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du pré-ligand $[\text{Ph,DiPP-28-H}]\text{BF}_4$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, t.a.)

Les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du pré-ligand $[\text{Phos,Mes-28-H}]\text{BF}_4$ viennent confirmer la totale diastéréosélectivité de la réaction. En RMN ^1H , on observe un seul signal caractéristique pour le proton en position 2 de l'imidazolium à δ 9.14 ppm et pour celui du proton de la position benzylique à δ 6.20 ppm, ce dernier montrant un couplage avec l'atome de phosphore d'une valeur de 3.2 Hz (confirmé par RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$) (Figure 3.6). Les pics des positions 4 et 5 de l'imidazolium sont observés à δ 7.62 et 7.20 ppm. Les groupements CH_3 en position *ortho* du mésityl apparaissent à δ 1.94 et 1.63 ppm, celui en position *para* à δ 2.30 ppm. On peut également observer les signaux caractéristiques du phospholane sous la forme de multiplets à δ 2.96, 2.75 et 2.43 ppm pour les groupements CH_2 et par un doublet de doublet de doublet à 3.85 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 18.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 5.7$ Hz) et un doublet de triplet 3.63 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz) pour les groupements CH.

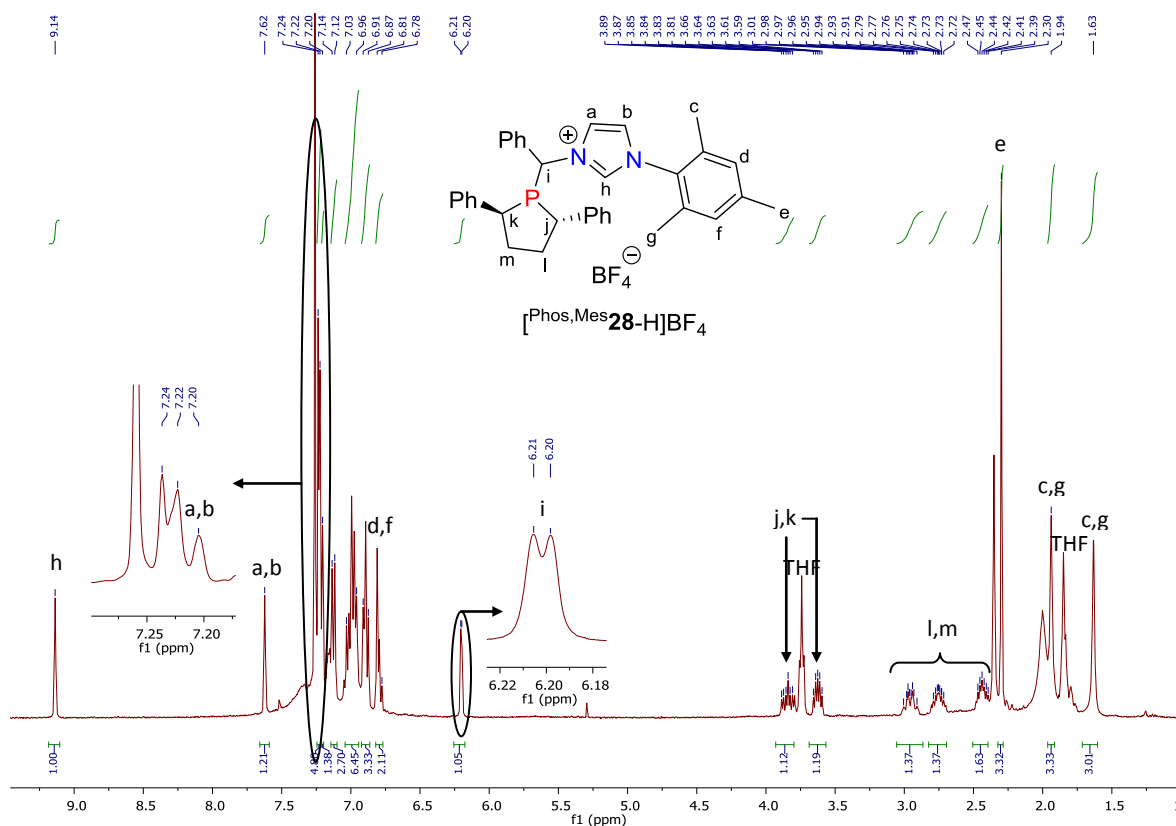


Figure 3.6. Spectre RMN ^1H du pré-ligand $[\text{Phos,Mes-28-H}]\text{BF}_4$ (CDCl_3 , 400.1 MHz, t.a.)

Dans le spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, on observe l'atome de carbone du lien benzylidène sous la forme d'un doublet à δ 62.1 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 29.8$ Hz) (Figure 3.7). Les groupements CH du phospholane apparaissent sous la forme de doublets à δ 48.7 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 16.4$ Hz) et 47.4 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 16.4$ Hz) et les CH_2 sous la forme de singulets à δ 39.3 et 33.1 ppm. Les signaux de l'imidazolium sont observés à δ 121.7 ppm (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz) pour la position 2, à δ 129.2 et 123.4 ppm pour les positions 4 et 5. Pour le groupement mésityl, les carbones des CH_3 se trouvent à δ 21.2 ppm pour la position *para*, à δ 17.5 et 17.1 ppm pour les positions *ortho*, les signaux des CH aromatiques sont situés à δ 126.5 et 126.3 ppm. Les atomes de carbone quaternaires du groupement mésityl se situent entre δ 143.3 et 139.1 ppm, les carbones *ipso* des groupements phényl se situent à δ 136.2 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 3.6$ Hz) et à δ 134.1 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz) pour le fragment phospholane, et à δ 136.7 ppm pour le lien benzylidène.

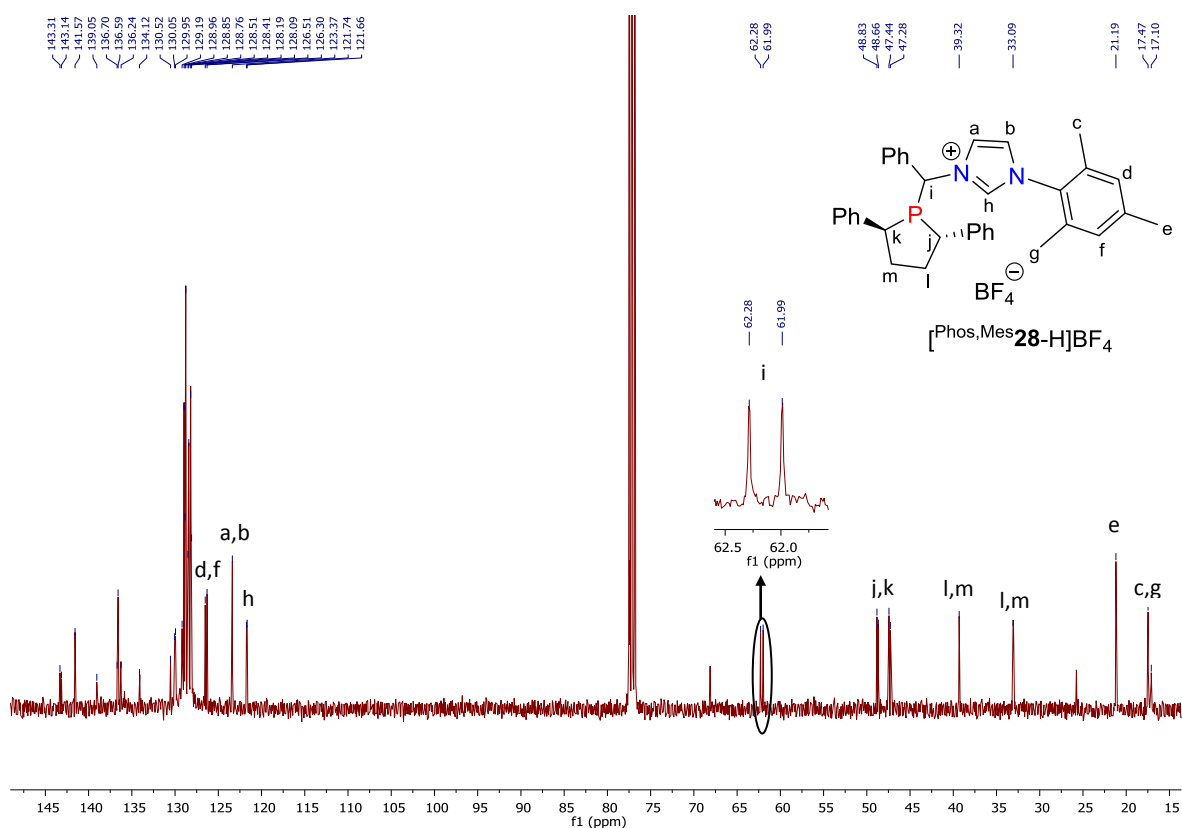


Figure 3.7. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du pré-ligand $[\text{Phos,Mes-28-H}]\text{BF}_4$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, t.a.)

Dans le but de former plus tard des complexes d'argent à partir de ces pré-ligands $[\text{Ph,Mes-28-H}]\text{BF}_4$, un échange de l'anion BF_4^- pour Cl^- a été envisagé.

Dans un premier temps, le complexe $[\text{Ph,Mes-27}]\text{Cl}$ a été obtenu en réalisant 3 cycles d'agitation du complexe $[\text{Ph,Mes-27}]\text{BF}_4$ dans le méthanol en présence d'une résine échangeuse d'ions Dowex-Cl 1x8-200. Comme précédemment, le complexe a été ensuite irradié en présence de HCl dans le dichlorométhane pendant 15 minutes. Après traitement adéquat du brut réactionnel, le pré-ligand $[\text{Ph,Mes-28-H}]\text{Cl}$ a été isolé sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 52% (Schéma 3.6).

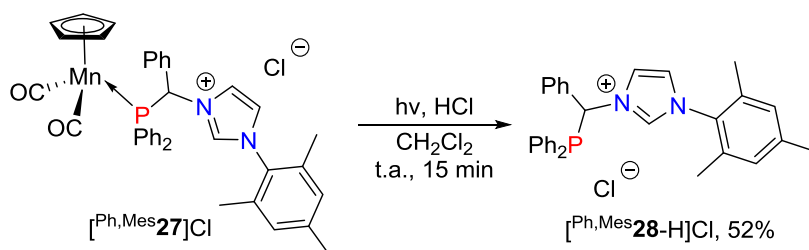


Schéma 3.6. Synthèse du pré-ligand $[\text{Ph,Mes-28-H}]\text{Cl}$ par irradiation du complexe $[\text{Ph,Mes-27}]\text{Cl}$

Le pré-ligand $[\text{Ph,Mes-28-H}]\text{Cl}$ a été complètement caractérisé par spectroscopie RMN. Le contre-ion a une certaine d'influence dans le déplacement chimique du phosphore puisque ce signal se situe à $\delta -5.1$ ppm pour $[\text{Ph,Mes-28-H}]\text{Cl}$ vs. $\delta -6.0$ ppm $[\text{Ph,Mes-28-H}]\text{BF}_4$. En

RMN ^1H , alors que les déplacements chimiques de tous les protons ne sont que peu influencés par le changement d'anion, celui de l'imidazolium subit une variation drastique de δ 8.87 ppm dans $[\text{Ph,Mes}^{28}\text{-H}]\text{BF}_4$ à δ 10.88 dans $[\text{Ph,Mes}^{28}\text{-H}]\text{Cl}$ (Figure 3.8), ce qui traduit une forte association par liaison hydrogène avec le chlorure comme on peut également le voir avec le 1,3-bis(2,4,6-mésityl)imidazolium ($[\text{IMes}]\text{X}$) (δ 9.74 ppm pour $\text{X} = \text{BF}_4$ et δ 10.67 ppm pour $\text{X} = \text{Cl}$).^{16,17}

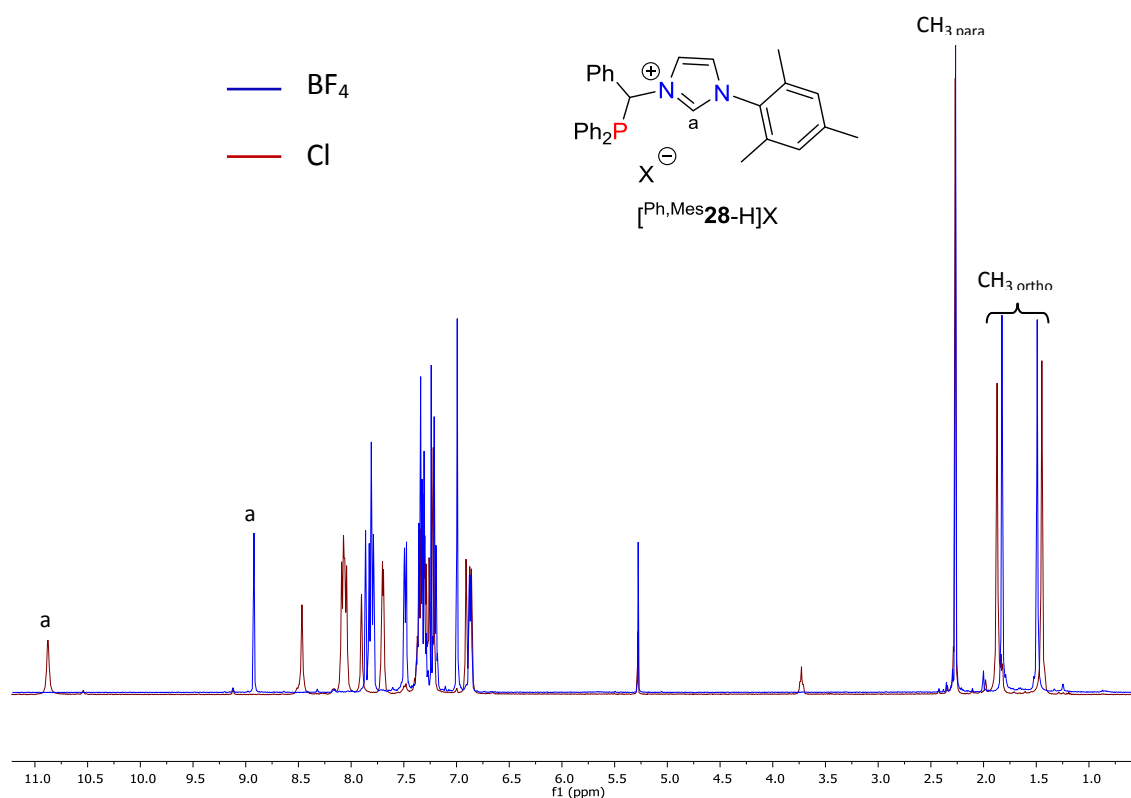


Figure 3.8. Spectre ^1H des pré-ligands $[\text{Ph,Mes}^{28}\text{-H}]\text{BF}_4$ et $[\text{Ph,Mes}^{28}\text{-H}]\text{Cl}$ (CDCl_3 , 400.1 MHz, t.a.)

La Figure 3.9 rassemble l'ensemble des phosphines-imidazolium à motif $[\text{NHC-H}]\text{-C-}[\text{P}]$ précurseurs de ligands $[\text{NHC}]\text{-C-}[\text{P}]$ potentiellement bidentes ainsi synthétisés.

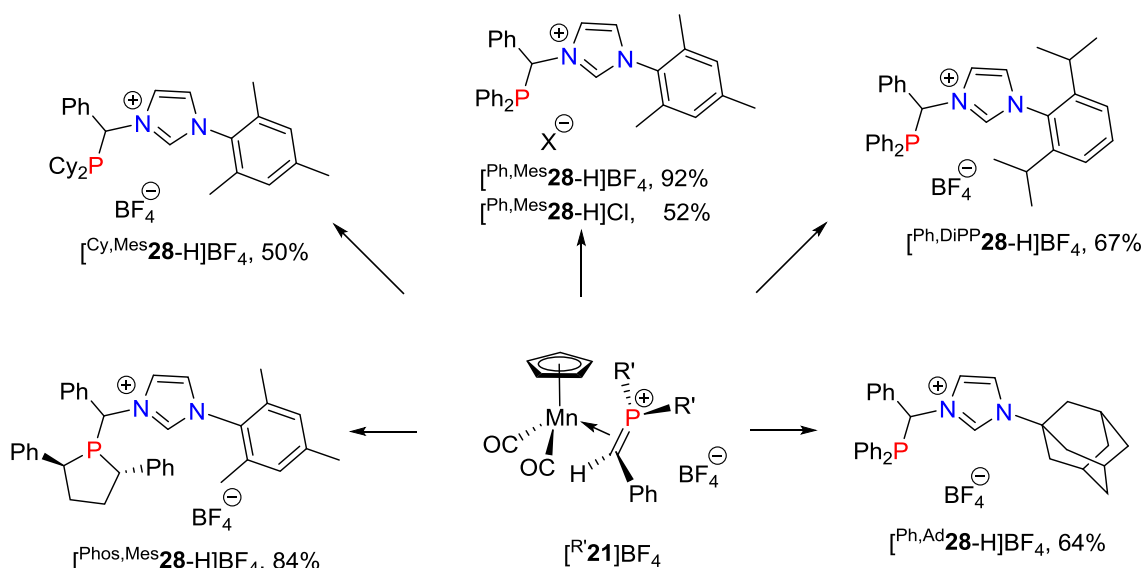


Figure 3.9. Pré-ligands phosphine-NHC bidentes $[^{R,R'}\text{28-H}]\text{X}$ synthétisés

III. Synthèse et caractérisations des pré-ligands tridentes et tétradentes $[\text{P}]\text{-C}[\text{NHC-H}]\text{X}(\text{C})_n[\text{L}]$

1) Synthèse et caractérisation des pré-ligands tridentes

L'extension de la réaction de principe présentée en introduction (Schéma 3.2) à l'alkylation par les complexes méthylènegphosphonium d'imidazoles N-substitués portant des groupements fonctionnels potentiellement coordonnants devait logiquement conduire à des sels d'imidazolium précurseurs de ligands hétérotridentes à cœur NHC $[\text{P}]\text{-C}[\text{NHC-H}]\text{X}(\text{C})_n[\text{L}]$.

Les imidazoles N-substitués que nous avons considérés portent comme groupement fonctionnel une pyridine (**29**), un thioéther (**30**), un phosphonium (**31**), qui doit être vu comme le précurseur d'un ligand tridente de type P $\ddot{\text{C}}\text{C}$, ou un carbène N-hétérocyclique (**32**) (Schéma 3.7). Les imidazoles **29**,¹⁸ **30**¹⁹ et **32**²⁰ ont été synthétisés selon des protocoles décrits dans la littérature légèrement adaptés au niveau de la purification (voir partie expérimentale). L'imidazole **31** a été synthétisé dans l'équipe par le Dr Yves Canac par substitution nucléophile du brome terminal dans le bromure de (3-bromopropyl)triphenylphosphonium.²¹

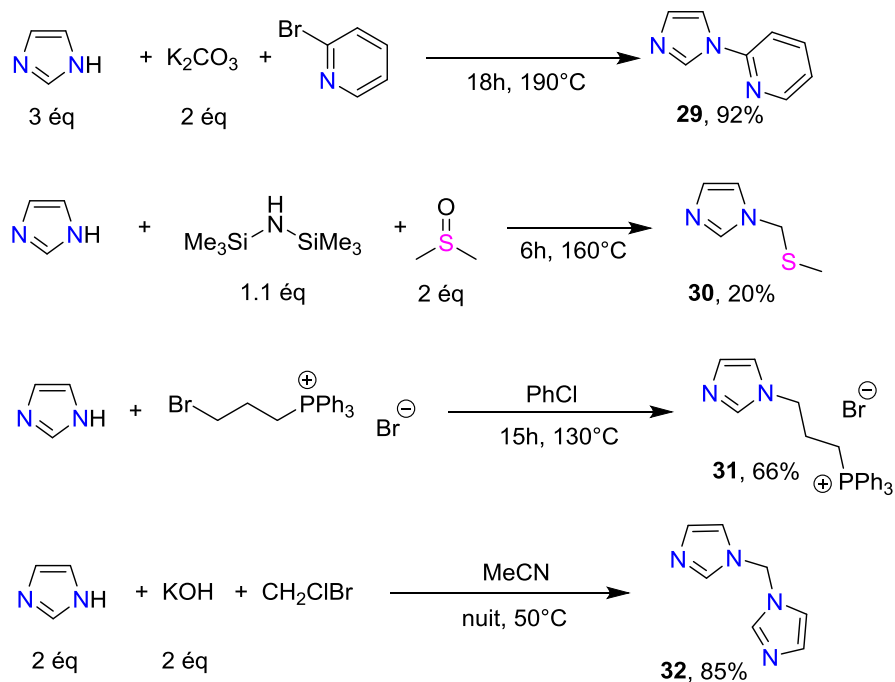


Schéma 3.7. Synthèse des imidazoles substitués **29-32**

L'addition des imidazoles N-substitués **29-31** à une solution des complexes méthylènéphosphonium de manganèse(I) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-Ph}_2\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{BF}_4$ [^{Ph}**21**] BF_4 ou $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-Cy}_2\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{BF}_4$ [^{Cy}**21**] BF_4 en solution dans le dichlorométhane conduit aux complexes phosphine-imidazolium de manganèse(I) correspondants avec des rendements spectroscopiquement quantitatifs (Schéma 3.8). Aucun complexe pouvant correspondre aux produits de N- ou S- alkylation dans les réactions avec **29** ou **30**, respectivement, n'a pu être observé.

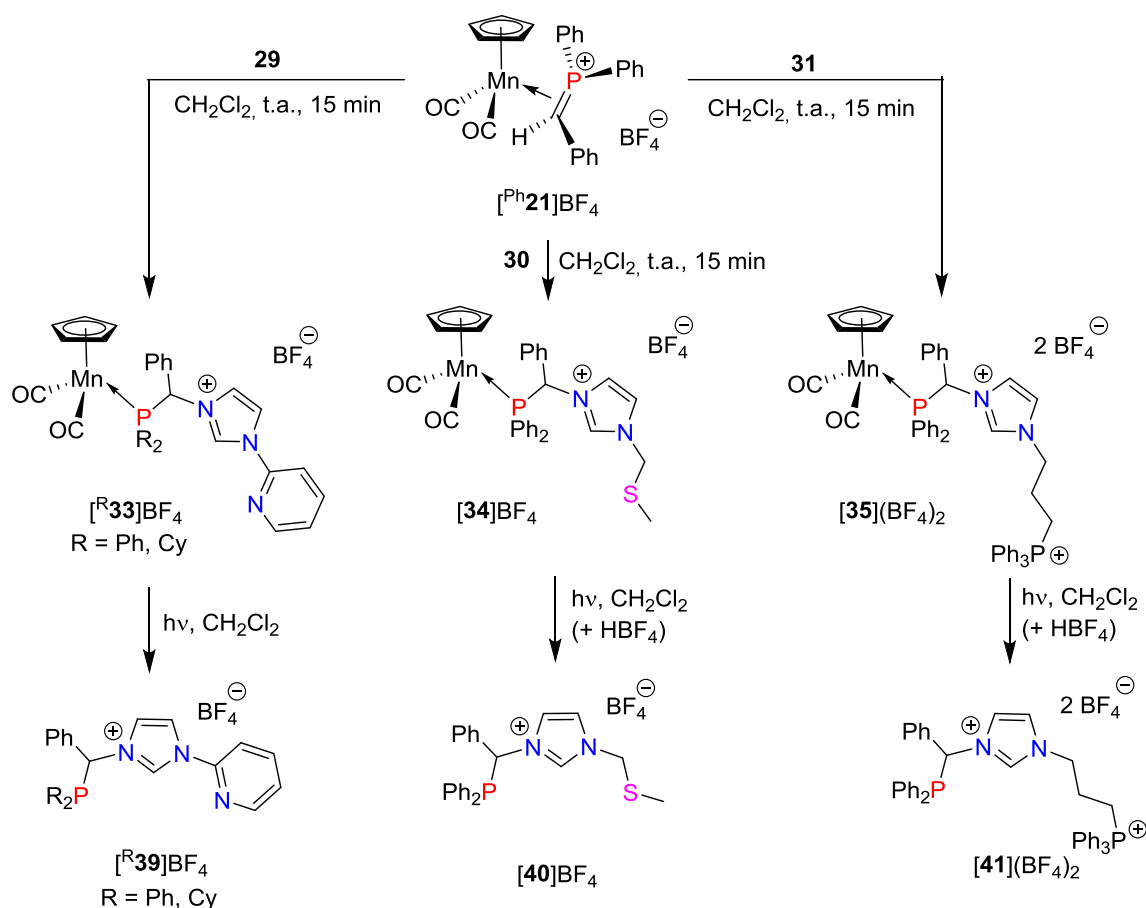


Schéma 3.8. Synthèse de complexes κ^1 -phosphine-imidazolium de manganèse(I) résultant de l'addition des imidazoles N-substitués **29-31** aux complexes de méthylènephosphonium $\text{[}^{\text{R}}\text{21]BF}_4$ et leur démétallation par la lumière visible

Ces complexes ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge et par RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Les principales caractéristiques spectroscopiques sont rassemblées dans le Tableau 3.5. Les spectres IR et RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indiquent clairement la formation d'un complexe $\text{Cp(CO)}_2\text{Mn}(\kappa^1\text{P-L})$ de manganèse, tandis que le spectre RMN ^1H met en particulier en évidence un signal à très bas champ δ 9.94-8.75 ppm caractéristique du proton de la position 2 de l'imidazolium. En raison de la présence d'impuretés paramagnétiques dans l'échantillon de $\text{[35](BF}_4)_2$, certains signaux ne peuvent pas être attribués dans ce cas.

Complexe		$\text{[}^{\text{Cy}}\text{33]BF}_4$	$\text{[}^{\text{Ph}}\text{33]BF}_4$	[34]BF_4	$\text{[35](BF}_4)_2$
IR ν_{CO} (cm^{-1})		1931.5, 1863.5	1938.0, 1871.0	1939.5, 1871.5	1937.5, 1870.5
RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ δ (ppm)		116.3	112.7	112.1	111.4, 23.6
RMN ^1H	δ H2 _{imid} (ppm)	9.94 (s)	9.51 (s)	8.75 (s)	-
	δ H4,5 _{imid} (ppm)	8.32 (s), 7.46 (s)	8.09 (s), 7.23 (s)	7.43 (s), 6.97 (s)	-
	δ C(H)Ph (ppm)	6.37 (s)	6.92 (s)	6.61 (s)	-
	δ ^1H Cp (ppm)	4.39 (s)	4.19 (s)	4.15 (s)	4.08 (s)
IR : CH_2Cl_2 . RMN : CDCl_3 , 162.0 MHz (^{31}P) ou 400.1 MHz (^1H), t.a.					

Tableau 3.5. Sélection de données spectroscopiques IR et RMN pour les complexes κ^1 -phosphine de manganèse $\text{[}^{\text{R}}\text{33]BF}_4$, [34]BF_4 et $\text{[35](BF}_4)_2$

La réaction entre le 4,4'-méthylène(bis-imidazole) **32** et le complexe de méthylènephosphonium [^{Ph}**21**] BF_4 a été conduite dans un premier temps en utilisant un large excès de bis-imidazole (5 équivalents), à qui le complexe de manganèse a été ajouté très lentement, afin de limiter au maximum une éventuelle double N-alkylation (*vide infra*) (Schéma 3.9). Dans ces conditions, la réaction conduit majoritairement au complexe phosphine-imidazolium [**36**] BF_4 résultant de la mono-alkylation de **32** et à des traces seulement du complexe dinucléaire bis-phosphine bis-imidazolium [**37**](BF_4)₂ résultant de sa bis-alkylation. Les deux complexes sont facilement séparables par chromatographie sur colonne de silice et [**36**] BF_4 a ainsi pu être isolé avec un rendement de 70% sous la forme d'une poudre jaune. Le complexe a été entièrement caractérisé par RMN IR et RMN multi-noyaux.

Les principales caractéristiques spectroscopiques de [**36**] BF_4 , ainsi que celles de [**38**] BF_4 (*vide infra*) sont rassemblées dans le Tableau 3.6. La RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre un signal autour de 113 ppm qui est la zone habituelle pour ce type de composés. Le spectre RMN ^1H du complexe [**36**] BF_4 permet d'observer le signal de la position 2 de l'imidazolium à δ 8.57 ppm, celui du pont CH_2 à 6.11 ppm, celui de la position benzylique à δ 6.48 ppm et celui du cyclopentadiényle à δ 4.06 ppm.

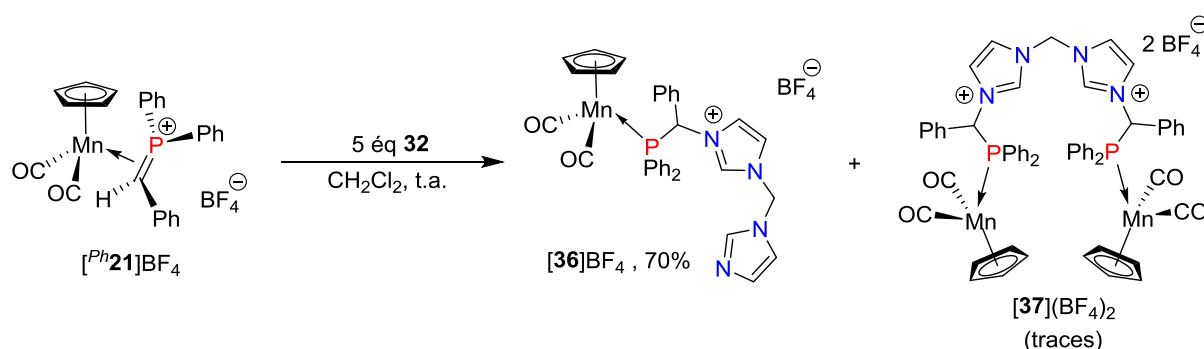


Schéma 3.9. Synthèse du complexe κ^1 -phosphine de manganèse(I) [**36**] BF_4

Avec l'idée d'obtenir *in fine* une espèce phosphine-bis-imidazolium, précurseur potentiel d'un ligand tridentate de type $\text{P}\hat{\text{C}}\hat{\text{C}}$, l'imidazole terminal présent dans le complexe [**36**] BF_4 a ensuite été quaternisé par le triméthylloxonium tétrafluoroborate, dans le dichlorométhane à température ambiante avec un rendement de 85% (Schéma 3.10).

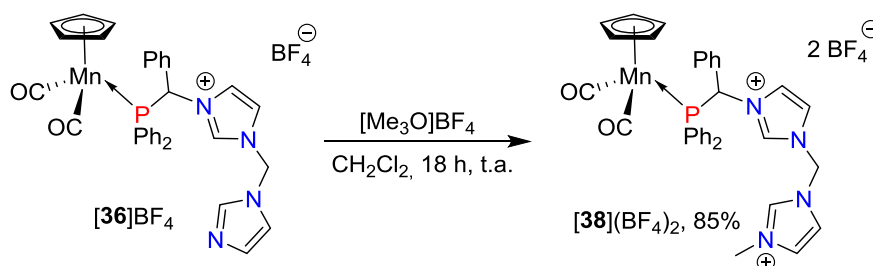


Schéma 3.10. Méthylation du complexe de manganèse phosphine [**36**] BF_4

Complexe		[36]BF ₄	[38](BF ₄) ₂
IR ν _{CO} (cm ⁻¹)		1939.5, 1871.5	1939.5, 1871.0
RMN ³¹ P{ ¹ H} δ (ppm)		112.9	113.2
RMN ¹ H	δ H _{2imid} (ppm)	8.57	8.89
	δ H _{4,5imid} (ppm)	7.76-6.82	7.70, 7.46
	δ C(H)Ph (ppm)	6.48	6.52
	δ CH ₂ (ppm)	6.11	6.31
	δ ¹ H Cp (ppm)	4.06	4.09
IR : CH ₂ Cl ₂ . RMN : CDCl ₃ , 162.0 MHz (³¹ P) ou 400.1 MHz (¹ H), t.a.			

Tableau 3.6. Sélection de données spectroscopiques IR et RMN pour les complexes κ¹-phosphine de manganèse(I) [36](BF₄)₂ et [38](BF₄)₂

Le complexe [38](BF₄)₂ a été caractérisé par spectroscopie IR et RMN multi-noyaux. Par rapport à son précurseur [36]BF₄, le spectre RMN ¹H de [38](BF₄)₂ met bien en évidence un signal à δ 3.66 ppm attribuable au groupement méthyl attaché à l'imidazolium terminal (Figure 3.10) et un signal relativement large à δ 8.78 ppm dont l'intégration correspond à 2 protons attribuables aux deux protons en position 2 des deux imidazoliums. Par ailleurs, on peut retrouver le signal du pont CH₂ à δ 6.26 ppm, celui de la position benzylique à δ 6.46 ppm et celui du cyclopentadiényle à δ 4.03 ppm.

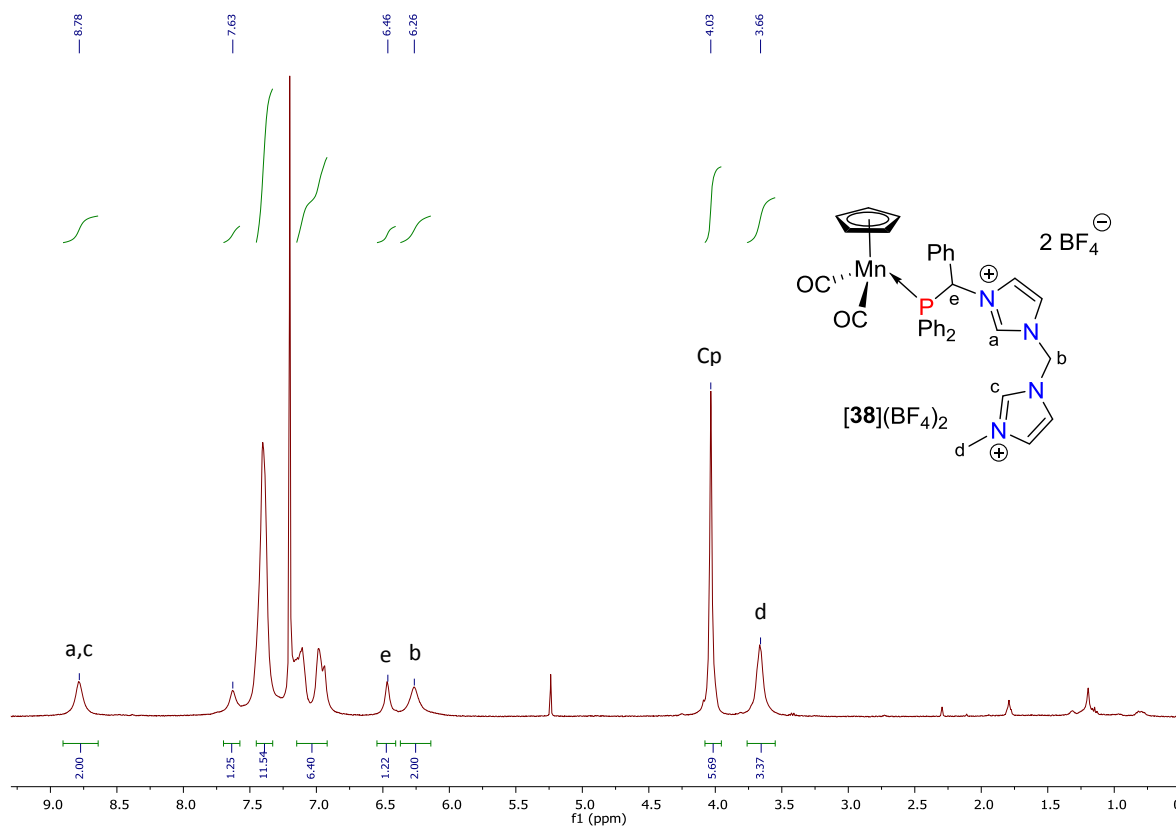


Figure 3.10. Spectre RMN ¹H de [Cp(CO₂)Mn(κ¹-PPh₂ImCH₂ImCH₃)](BF₄)₂ [38](BF₄)₂ (CDCl₃, 400.1 MHz, t.a.)

Les complexes phosphine-imidazolium de manganèse [^R**33**] BF_4 (R = Ph, Cy), [**34**] BF_4 , [**35**](BF_4)₂ et [**38**](BF_4)₂, isolés ou générés *in situ*, sont ensuite transférés dans un réacteur photochimique pour y être décomposés par irradiation dans le domaine du visible en libérant les phosphines-imidazoliums correspondantes (Schéma 3.8). Les réactions sont conduites dans le dichlorométhane, en présence de HBF_4 pour [**34**] BF_4 , [**35**](BF_4)₂ et [**38**](BF_4)₂, pendant des temps d'irradiation variant de 15 minutes pour [^{Ph}**33**] BF_4 et [**38**](BF_4)₂ à 2 heures pour [^{Cy}**33**] BF_4 , les temps optimaux d'irradiation ayant été déterminés par un suivi par spectroscopie infrarouge. Après traitement adéquat (voir partie expérimentale), les sels sont obtenus sous forme de poudre jaunâtre avec des rendements rassemblés dans le Tableau 3.7.

Pré-ligand	[^{Cy} 39 -H] BF_4	[^{Ph} 39 -H] BF_4	[40 -H] BF_4	[41 -2H](BF_4) ₂	[42 -2H](BF_4) ₂
Rdt (%)	43	73	50	90	55

Tableau 3.7. Rendements de la synthèse des pré-ligands tridentes imidazolium-phosphine

Ces pré-ligands ont été complètement caractérisés en spectroscopie RMN (³¹P{¹H}, ¹H et ¹³C{¹H}). Les caractéristiques spectroscopiques les plus parlantes sont rassemblées dans le Tableau 3.8. Seuls les spectres de [**42**-2H](BF_4)₂ seront présentés dans les Figures 3.11 et 3.12, à titre d'exemple.

En RMN ³¹P{¹H}, le spectre de [^{Cy}**39**-H] BF_4 se distingue des autres avec un signal pour le groupement phosphine à plus bas champ dû à la nature aliphatique des substituants portés par le phosphore tandis que celui de [**41**-2H](BF_4)₂ met en évidence un second singulet à δ 21.8 ppm attribuable à la terminaison phosphonium. En RMN ¹H, chacun des composés mettent en évidence un – ou deux, pour ([**42**-2H](BF_4)₂) – singulet(s) à très bas champ attribuable à – ou aux – proton(s) H2 du – ou des – imidazolium(s), tandis que les spectres de [**40**-H] BF_4 , [**41**-2H] BF_4 , et [**42**-2H] BF_4 mettent respectivement en évidence un singulet à δ 1.81 ppm caractéristique du groupement *SMe*, deux singulets larges à δ 4.32 et 4.21 ppm, deux multiplets à δ 3.16 et 2.08 ppm pour la chaîne propyl du bras n-propyl triphénylphosphonium et un système AB (²J_{HH} = 14.9 Hz) centré à 6.26 ppm pour les protons diastéréotopes du pont méthylène.

Pré-ligand		[^{Cy} 39-H]BF ₄	[^{Ph} 39-H]BF ₄	[40-H]BF ₄	[41-2H](BF ₄) ₂	[42-2H](BF ₄) ₂
RMN ³¹ P{ ¹ H} (ppm) δ P		12.2	-6.5	-6.9	21.8, -8.4	-5.6
RMN ¹ H (δ, ppm)	H2 _{imid}	10.1 (s)	9.40 (s)	9.00 (s)	8.66 (s)	8.93 (s), 8.82 (s)
	H4,5 _{imid}	8.10-7.95 (m)	8.10 (s), 7.69 (s)	7.68 (s), 7.57 (s)	7.82-7.78 (m), 7.30 (s)	7.72 (s), 7.60 (s), 7.58 (s)
	CHPh	6.37 (d) ² J _{PH} = 2.8Hz	6.85 (d) ² J _{PH} = 4.8Hz	6.61 (d) ² J _{PH} = 3.1Hz	6.21 (d) ² J _{PH} = 2.5 Hz	6.24 (d) ² J _{PH} = 2.9 Hz
	H5 _{py}	8.50 (d) ³ J _{HH} = 4.8Hz	8.43 (d) ³ J _{HH} = 4.4Hz	-	-	-
	SMe	-	-	1.81 (s)	-	-
	CH ₂	-	-	4.94 (q) ² J _{HH} = 14.5Hz	4.32 (br. s), 4.21 (br. s), 3.16 (m), 2.08 (m)	6.26 (AB) ² J _{HH} = 14.9 Hz
RMN ¹³ C{ ¹ H}(δ, ppm)	C(H)Ph	62.6 (d) ¹ J _{CP} = 24.5 Hz	64.2 (d) ¹ J _{CP} = 14.8 Hz	64.1 (d) ¹ J _{CP} = 15.3 Hz	64.4 (d) ¹ J _{CP} = 16.5 Hz	64.8 (d) ¹ J _{CP} = 17.6 Hz
	C5 _{py}	149.5	149.1	-	-	-
	SMe	-	-	14.4 (s)	-	-
	CH ₂	-	-	53.2 (s)	49.0 (d) ² J _{CP} = 23.2 Hz, 24.3 (s), 20.0 (d) ¹ J _{CP} = 55.5 Hz	58.6 (s)
RMN : CDCl ₃ , 162.0 MHz (³¹ P{ ¹ H}) ou 400.1 MHz (¹ H) ou 100.6 MHz (¹³ C{ ¹ H}), t.a.						

Tableau 3.8. Sélection de données spectroscopiques RMN pour les pré-ligands tridentes

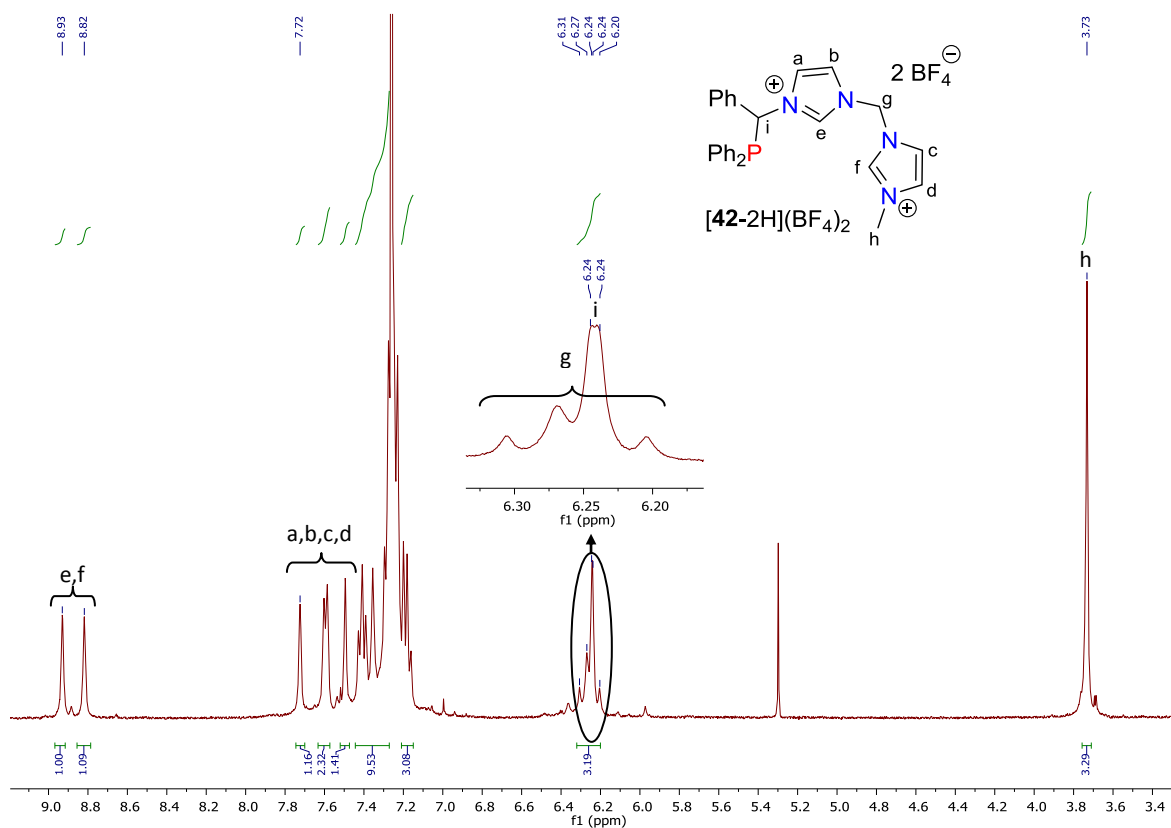


Figure 3.11. Spectre RMN ¹H de [Ph₂PImCH₂ImCH₃](BF₄)₂ [42-2H](BF₄)₂ (CDCl₃, 400.1 MHz, t.a.)

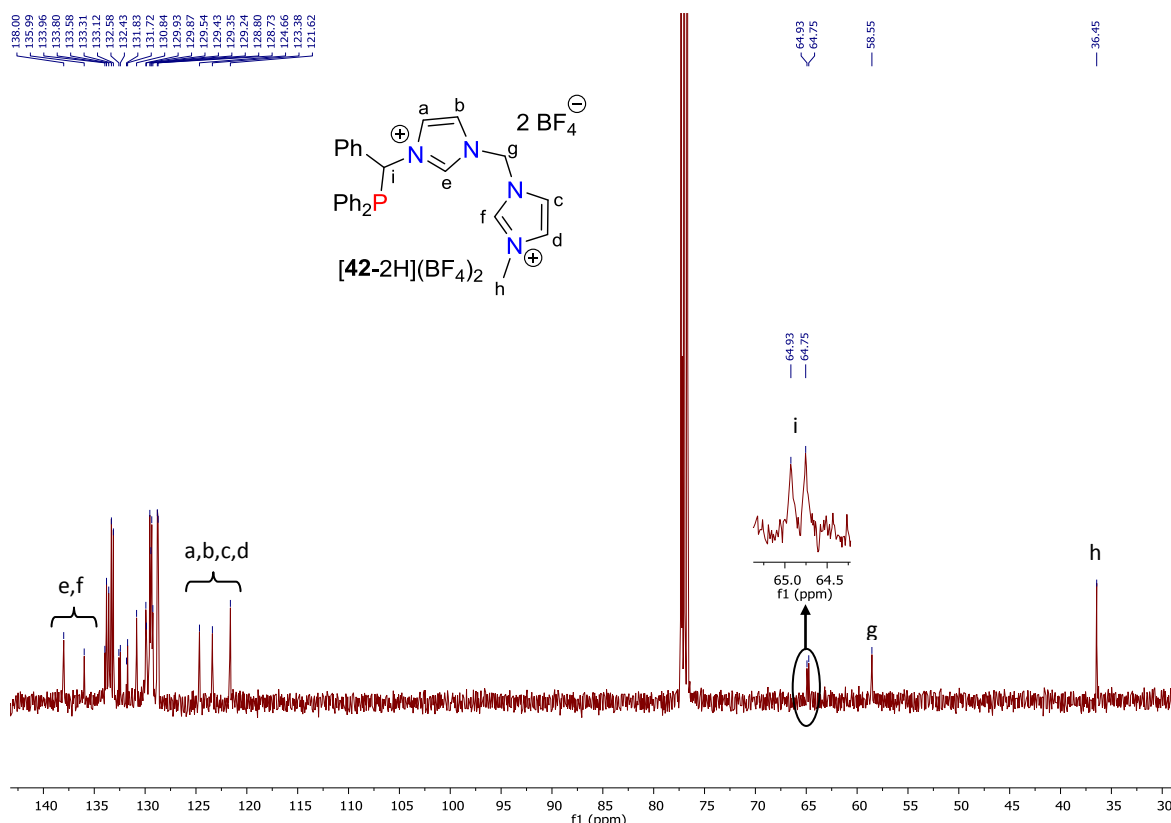


Figure 3.12. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Ph}_2\text{PImCH}_2\text{ImCH}_3](\text{BF}_4)_2$ $[\mathbf{42-2H}](\text{BF}_4)_2$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, t.a.)

2) Synthèse et caractérisation des pré-ligands tétradentes

La réaction entre le 4,4'-méthylène(bis-imidazole) **32** et le complexe de méthylènegosphonium $[\text{Ph}^{\text{21}}]\text{BF}_4$ peut être orientée vers la formation du complexe dinucléaire $[\mathbf{37}](\text{BF}_4)_2$ résultant d'une double alkylation de **32** tout simplement en se mettant dans les proportions stœchiométriques adéquates (Schéma 3.11).

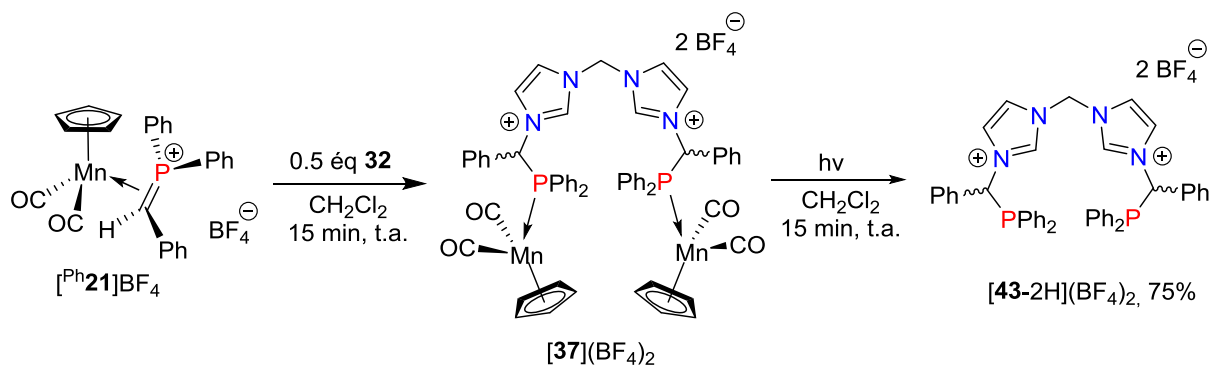


Schéma 3.11. Synthèse du pré-ligand tétradente $[\mathbf{43-2H}](\text{BF}_4)_2$

Le complexe $[\mathbf{37}](\text{BF}_4)_2$ a été caractérisé par spectroscopie infrarouge en solution dans le dichlorométhane et par spectroscopie RMN ^1H et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sur un aliquot du brut réactionnel. Le spectre en proton est peu résolu, vraisemblablement à cause de la présence

d'impuretés paramagnétiques du Mn(II), phénomène récurrent dans cette chimie, mais il met toutefois clairement en évidence deux signaux d'intensité plus ou moins égales à bas champ, δ 9.10 et 9.02 ppm, caractéristiques des protons sur la position 2 des imidazoliums (Figure 3.13). Le fait d'observer ici deux signaux montre d'ores et déjà que la double alkylation de **32** par [^{Ph}**21**]⁺BF₄⁻ procède sans aucune diastéréosélectivité, le contraire aurait été remarquable.

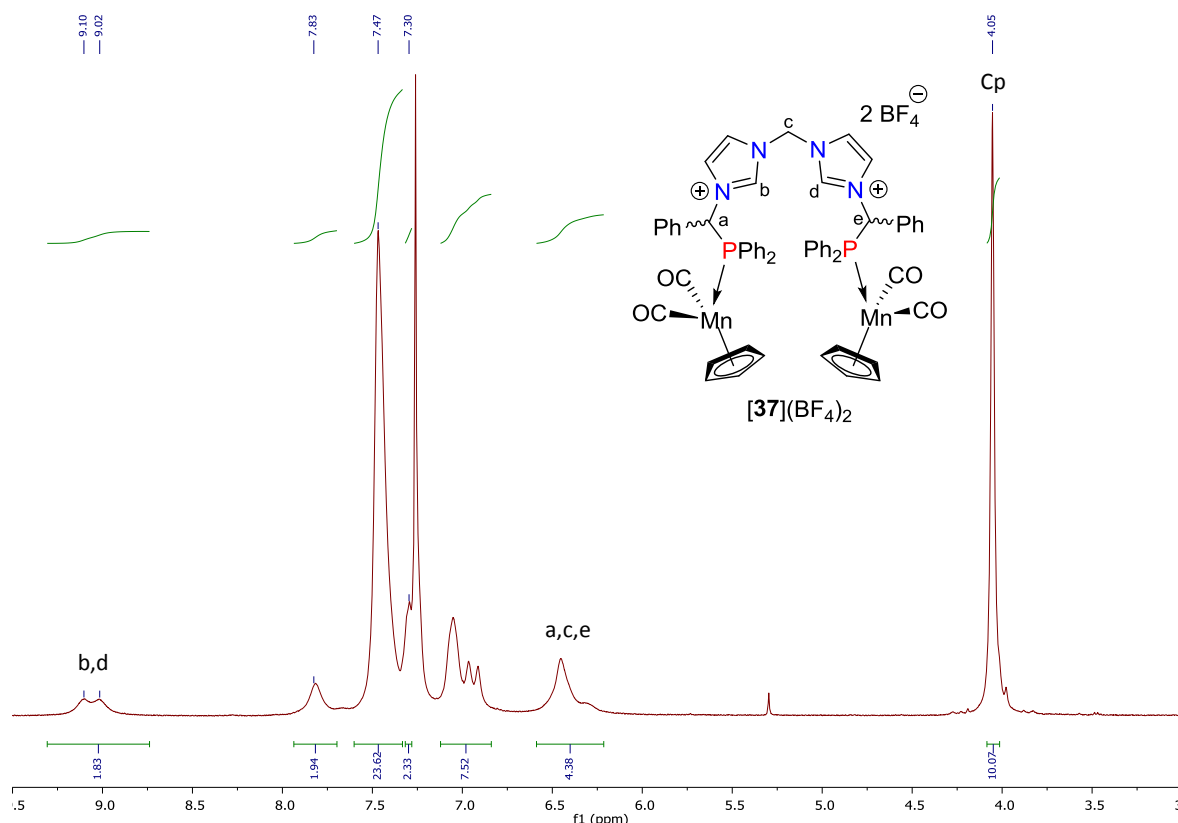


Figure 3.13. Spectre RMN ¹H du complexe κ^1 -phosphine **[37]**(BF₄)₂ (CDCl₃, 400.1 MHz, t.a.)

Le complexe **[37]**(BF₄)₂, généré *in situ*, a été irradié dans la lumière visible pendant 15 minutes en présence d'acide tétrafluoroborique afin de libérer la bis-(phosphine-imidazolium) **[43-2H]**(BF₄)₂ (Schéma 3.11). Cette dernière a été isolée après traitement adéquat du brut réactionnel sous forme de poudre rougeâtre avec un rendement de 75%.

Ce sel a été caractérisé par spectroscopie RMN ³¹P{¹H}, ¹H et ¹³C{¹H}. Dans le spectre RMN ³¹P{¹H}, on observe un seul pic à δ -5.9 ppm, dans la même zone que pour les autres phosphine-imidazoliums à motif Ph₂PC(H)Ph- vus jusqu'à maintenant.

En spectroscopie RMN ¹H, on observe un seul signal à δ 8.95 ppm attribuable aux protons en position 2 des imidazoliums (Figure 3.14). L'analyse de la zone 5.8 – 6.4 ppm du spectre met en évidence un système AB centré à 6.11 ppm (²J_{HH} = 13.5 Hz) attribuable au pont méthylène pour la forme *meso*-**[43-2H]**(BF₄)₂ et un singulet à δ 6.13 ppm attribuable à ce même groupement méthylène mais pour la forme *rac*-**[43-2H]**(BF₄)₂, les deux signaux étant dans un rapport d'intensité 1:1. Les protons des liens benzylidène ne sont pas plus

différenciés que ceux des imidazolium et apparaissent pour les deux diastéréoisomères à δ 6.23 ppm.

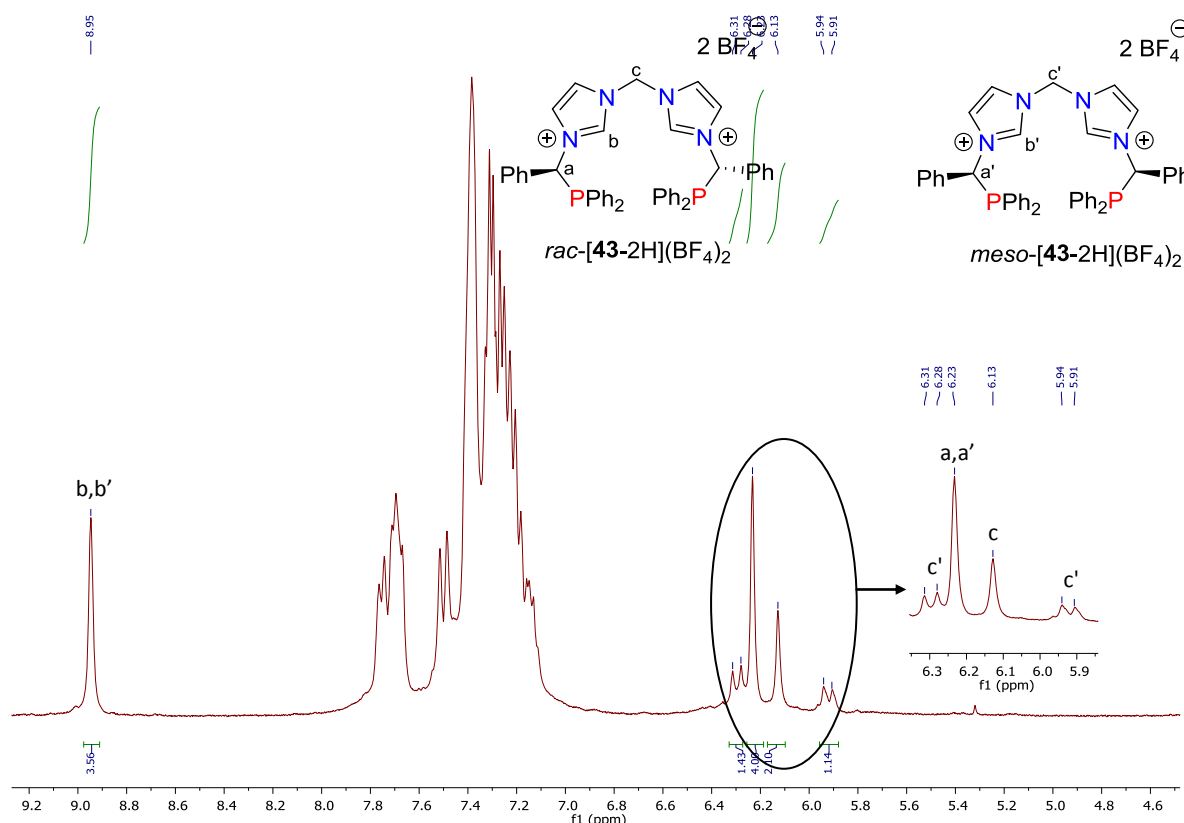


Figure 3.14. Spectre RMN ^1H de $[\text{PPh}_2\text{ImCH}_2\text{ImPPh}_2](\text{BF}_4)_2$ **[43-2H]** $(\text{BF}_4)_2$ (CDCl_3 , 400.1 MHz, t.a.)

Le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ confirme la présence des deux diastéréoisomères dans un rapport 1:1 avec ici deux signaux distincts pour les atomes de carbone des positions 2 des imidazoliums à δ 136.0 ppm et δ 135.9 ppm et deux signaux également pour les atomes de carbone du lien benzylidène à δ 65.4 ppm ($d, {}^1J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz) et 65.3 ppm ($d, {}^1J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz). Par contre, les groupements méthylène conduisent à un singulet unique à δ 57.9 ppm (Figure 3.15).

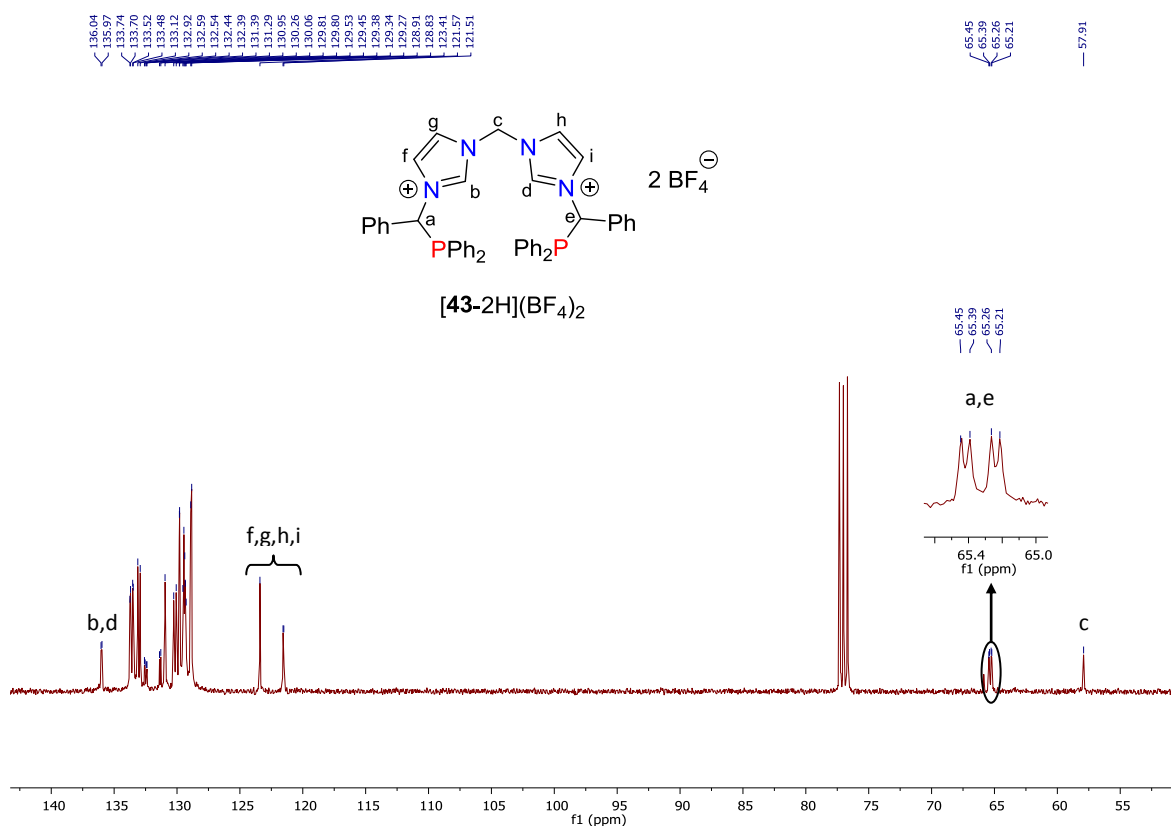


Figure 3.15. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de $\text{PPh}_2\text{ImCH}_2\text{ImPPh}_2$ $[\mathbf{43-2H}](\text{BF}_4)_2$ (CDCl_3 , 100.6 MHz, t.a.)

IV. Limitations de la méthode

Nous avons jusque-là montré que les complexes méthylènéphosphonium $[\text{R}^{\mathbf{21}}]\text{BF}_4$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}, \text{Phos}$) réagissent avec une sélection d'imidazoles N-substitués pour donner les complexes portant les ligands phosphine correspondants. Les réactions procèdent toutes avec d'assez bon rendement. L'estimation de la vitesse de ces transformations en utilisant la spectroscopie IR a montré toutefois que la réactivité des complexes $[\text{R}^{\mathbf{21}}]\text{BF}_4$ décroît graduellement avec l'augmentation du pouvoir de donation et du volume stérique des groupements sur l'atome de phosphore : si dans le cas de $[\text{Ph}^{\mathbf{21}}]\text{BF}_4$, la réaction est quasiment instantanée à température ambiante, quel que soit le nucléophile, pour les dérivés dialkyl, les temps de réaction augmentent à 20-30 min pour les $[\text{Cy}^{\mathbf{21}}]\text{BF}_4$ ou $[\text{Phos}^{\mathbf{21}}]\text{BF}_4$ (Schéma 3.12).

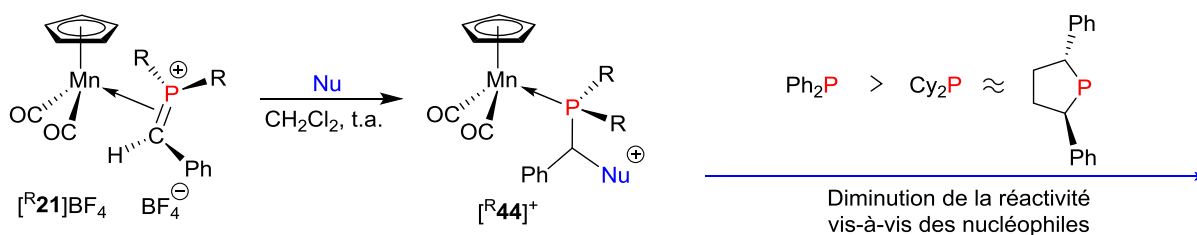


Schéma 3.12. Comparaison de la réactivité des complexes $[\text{R}^{\mathbf{21}}]\text{BF}_4$ avec les nucléophiles (N-mésitylimidazole, Ph_2PH , Cl^-)

Le dérivé $[\text{NiPr}_2^2\mathbf{21}]\text{BF}_4$ est resté, quant à lui, tout à fait inerte à température ambiante vis-à-vis du N-mésitylimidazole et se transforme à 60-80°C dans le 1,2-dichloroéthane pour donner avec un excellent rendement un nouveau complexe identifié comme étant de manière tout à fait inattendue le complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{K}^1\text{P-P}(\text{F})(\text{NiPr}_2)\text{CH}_2\text{Ph})$ **45**, le fluor venant nécessairement d'une fragmentation d'un anion tétrafluoroborate (Schéma 3.13).

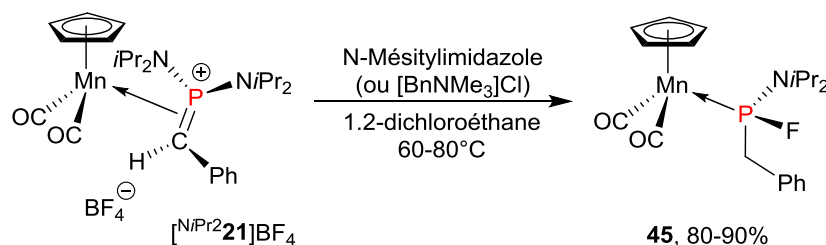


Schéma 3.13. Complexe de manganèse **45** obtenu à partir du complexe $[\text{NiPr}_2^2\mathbf{21}]\text{BF}_4$ par la fragmentation d'anion BF_4^-

Ce complexe a été caractérisé par la spectroscopie IR, RMN multi-noyaux et sa structure a été confirmée par diffraction des rayons X (Figure 3.18 et Tableau 3.9). Le spectre IR en solution dans CH_2Cl_2 montre deux bandes ν_{CO} à 1945.5 et 1878.0 cm^{-1} , donc avec des valeurs de fréquences environ 10 cm^{-1} plus haute que pour le complexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPh}_3)$, par exemple (IR $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPh}_3)$ ν_{CO} 1936, 1870 cm^{-1}),¹² traduisant une plus faible de donation de cette phosphine à cause du substituant fluoré. En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, le signal de la phosphine apparaît à δ 250.8 ppm, donc déblindé de plus de 150 ppm par rapport aux complexes phosphine de manganèse $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PR}_3)$ classique (80-115 ppm) comme ceux que nous avons pu voir précédemment et présente une constante de couplage directe $^1J_{\text{FP}}$ de 948.0 Hz (Figure 3.16). Le spectre de RMN ^{19}F montre pour sa part un doublet de doublet à δ -66.5 ppm dû au couplage avec l'atome de phosphore ($^1J_{\text{FP}} = 948.0$ Hz) et un couplage avec un seul des protons de groupement CH_2Ph ($^3J_{\text{FH}} = 8.4$ Hz).

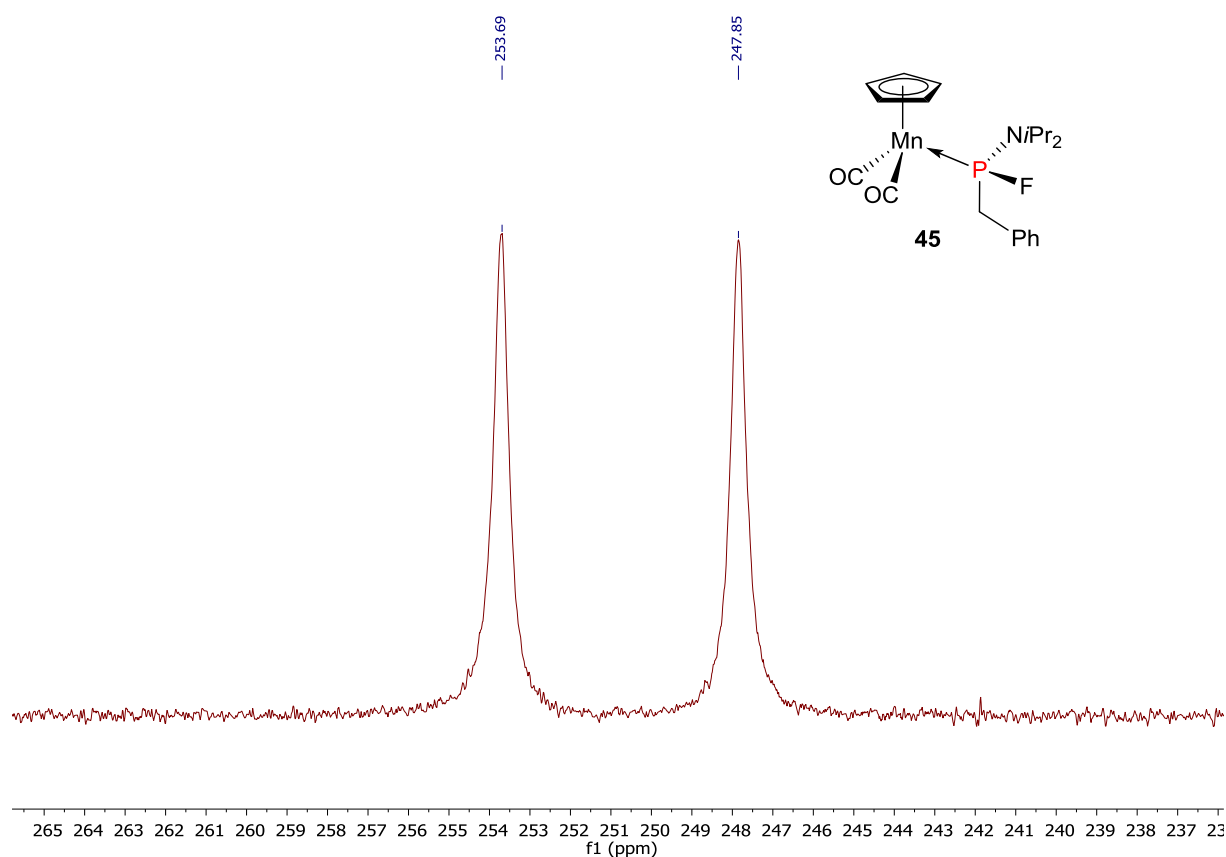


Figure 3.16. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **45** (C_6D_6 , 162.0 MHz, t.a.)

L'atome de phosphore étant chiral, les groupements NiPr_2 et CH_2Ph sont diastéréotopes et ces derniers apparaissent alors sous la forme d'un système de spin ABMX (Figure 3.17) centré à 3.45 ppm ($\Delta\nu = 144$ Hz, $^2J_{\text{HaHb}} = 14.4$ Hz, $^3J_{\text{HaF}} = 3.4$ Hz, $^3J_{\text{HbF}} = 10.9$ Hz, $^2J_{\text{HaP}} = 10.8$ Hz, $^2J_{\text{HbP}} = 6.8$ Hz).

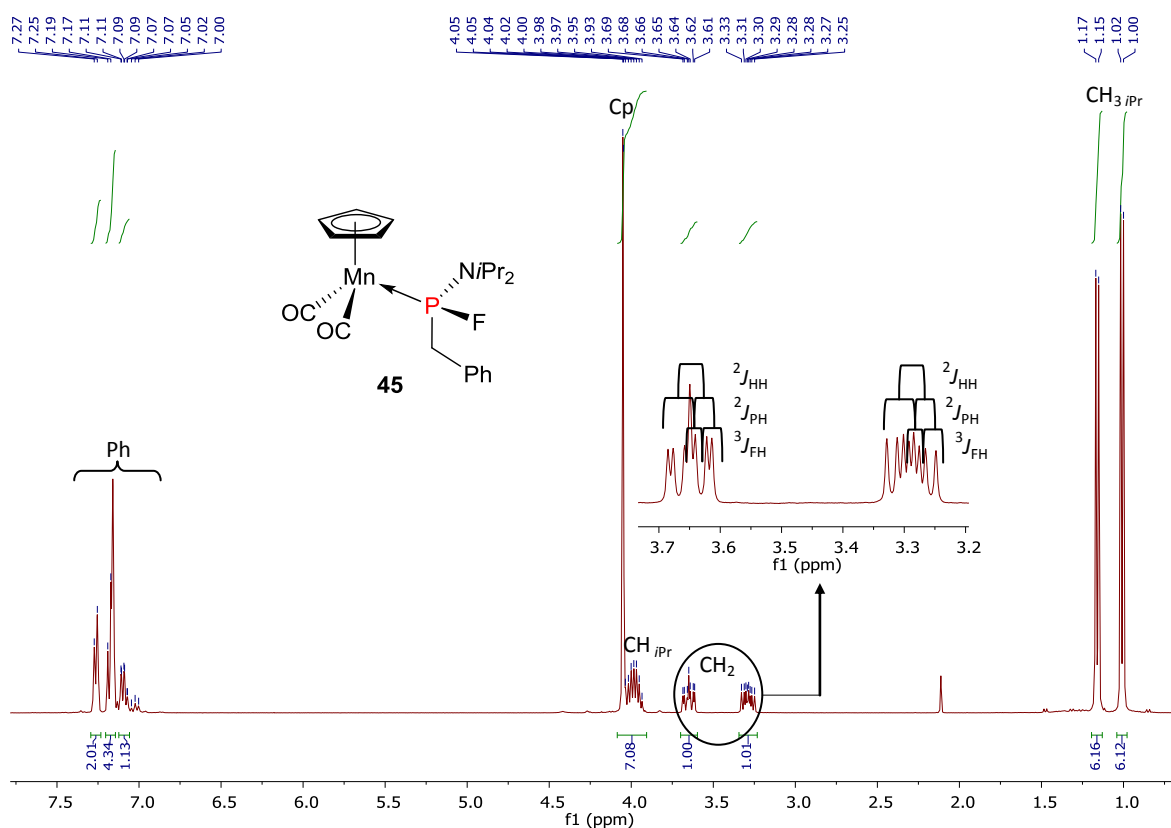


Figure 3.17. Spectre RMN ^1H du complexe **45** (C_6D_6 , 400.1 MHz, t.a.)

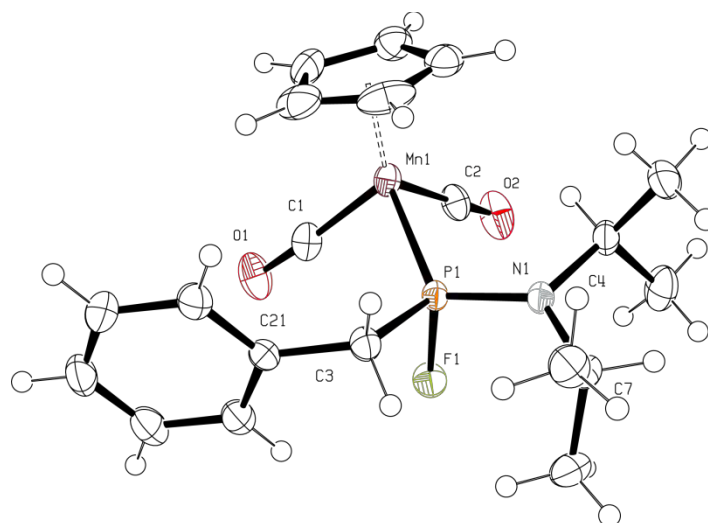


Figure 3.18. Vue en perspective du complexe **45** (les ellipsoïdes thermiques sont montrées au niveau de probabilité de 30%)

Liaison	Distance (Å)		Angle (°)
Mn1-C1	1.776(18)	Mn1-C1-O1	176.12(17)
Mn1-C2	1.7676(18)	Mn1-C2-O2	178.64(17)
C1-O1	1.154(2)	P1-Mn1-C1	91.33(6)
C2-O2	1.161(2)	P1-Mn1-C2	91.92(6)
Mn1-P1	2.1901(5)	Mn1-P1-F1	110.86(4)
P1-F1	1.6160(10)	Mn1-P1-N1	119.75(5)
P1-N1	1.6607(14)	Mn1-P1-C3	118.56(6)
P1-C3	1.8339(17)		

Tableau 3.9. Sélection de distances (Å) et angles (°) interatomiques pour le complexe **45**

Bien que le mécanisme de la transformation $[\text{Ni}^{\text{Pr}2}\text{21}]\text{BF}_4 \rightarrow \text{45}$ reste à ce jour inconnu, il est clair que la présence de groupements NiPr_2 très donneurs et stériquement encombrants dans le ligand méthylènephosponium confère une limite de la réactivité de ce système vis-à-vis des nucléophiles.

V. Les ligands phosphine-NHC $\text{Ph}_{\text{Mes}}\text{28}$ et phosphine-NHC-pyridine R39

Avant d'étudier systématiquement les propriétés de coordination d'une sélection de ligand associant phosphore et carbène N-hétérocyclique, nous avons voulu générer, caractériser et évaluer la stabilité d'un exemple représentatif de ligand bidente $[\text{P}]\text{-C}[\text{NHC}]$, $\text{Ph}_{\text{Mes}}\text{28}$, et d'un exemple représentatif de ligand tridente $[\text{P}]\text{-C}[\text{NHC}]\text{-C}[\text{N}]$, 39 .

Les ligands $\text{Ph}_{\text{Mes}}\text{28}$ et R39 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Cy}$) ont été générés par déprotonation de leurs précurseurs $[\text{Ph}_{\text{Mes}}\text{28-H}]\text{BF}_4$ et $[\text{R39-H}]\text{BF}_4$ respectifs par du bis(triméthylsilyl)amidure de potassium (KHMDs), à température ambiante, en solution dans le toluène (Schéma 3.14). Chacune des réactions paraît spectroscopiquement quantitative.

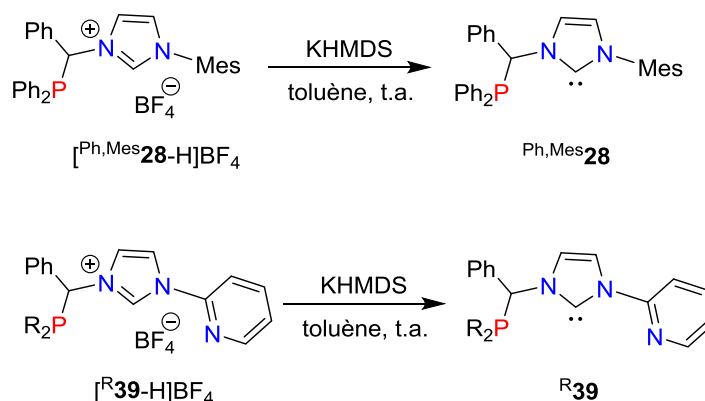


Schéma 3.14. Synthèse des ligands phosphine-NHC $\text{Ph}_{\text{Mes}}\text{28}$ et R39

Les ligands $\text{Ph}_{\text{Mes}}\text{28}$ et R39 ont été caractérisés par spectroscopie RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Les principales données spectroscopiques sont rassemblées dans le Tableau 3.10 tandis que les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de Ph39 sont donnés dans les Figures 3.19 et 3.20 à titre d'exemple.

Les spectres $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ font apparaître un singulet dans une zone tout à fait classique à $\delta -5.6$ ppm, -5.7 ppm et $\delta 7.8$ ppm pour $\text{Ph}_{\text{Mes}}\text{28}$, Ph39 et Cy39 , respectivement. Les spectres RMN ^1H montrent l'absence de signaux à bas champ caractéristiques des précurseurs imidazolium, les signaux les plus bas, à $\delta 8.55$ ppm pour Ph39 et à $\delta 8.71$ ppm pour Cy39 , étant clairement attribuables au proton en position 5 du noyau pyridine. Les informations les plus significatives viennent sans aucun doute des spectres de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ qui mettent en

particulier en évidence un doublet à δ 217.7 ppm ($^3J_{CP} = 25.3$ Hz), δ 217.0 ppm ($^3J_{PC} = 25.0$ Hz) et δ 216.0 ppm ($^3J_{PC} = 6.9$ Hz), pour $^{Ph,Mes}28$, $^{Cy}39$ et $^{Ph}39$ respectivement, tout à fait caractéristique de l'atome de carbone carbénique.

Pré-ligand		$^{Ph,Mes}28$	$^{Cy}39$	$^{Ph}39$
RMN $^{31}P\{^1H\}$ (ppm) δ P		-5.6 (s)	7.8 (s)	-5.7 (s)
RMN 1H (δ , ppm)	H4,5 _{imid}	7.56 (s), 6.47 (s)	8.23 (d), 7.24 (d) $^3J_{HH} = 1.6$ Hz	8.17 (s), 6.85 (s)
	CHPh	6.35 (d) $^2J_{PH} = 5.2$ Hz	6.24 (d) $^2J_{PH} = 4$ Hz	6.06 (d) $^2J_{PH} = 5.2$ Hz
	H5 _{py}	-	8.71 (d) $^3J_{HH} = 7.6$ Hz	8.55 (d) $^3J_{HH} = 8.4$ Hz
RMN $^{13}C\{^1H\}$ (δ , ppm)	C _{carbène}	217.8 (d) $^3J_{CP} = 25.3$ Hz	216.0 (d) $^3J_{PC} = 6.9$ Hz	217.0 (d) $^3J_{CP} = 25.0$ Hz
	C(H)Ph	65.9 (d) $^1J_{CP} = 9.5$ Hz	62.7 (d) $^1J_{CP} = 18.6$ Hz	66.6 (d) $^1J_{CP} = 9.9$ Hz
	C5 _{py}	-	147.9 (s)	147.7 (s)
RMN : C ₆ D ₆ , 162.0 MHz ($^{31}P\{^1H\}$) ou 400.1 MHz (1H) ou 100.6 MHz ($^{13}C\{^1H\}$), t.a.				

Tableau 3.10. Données spectroscopiques RMN des ligands phosphine-NHC $^{Ph,Mes}28$ et $^{R}39$

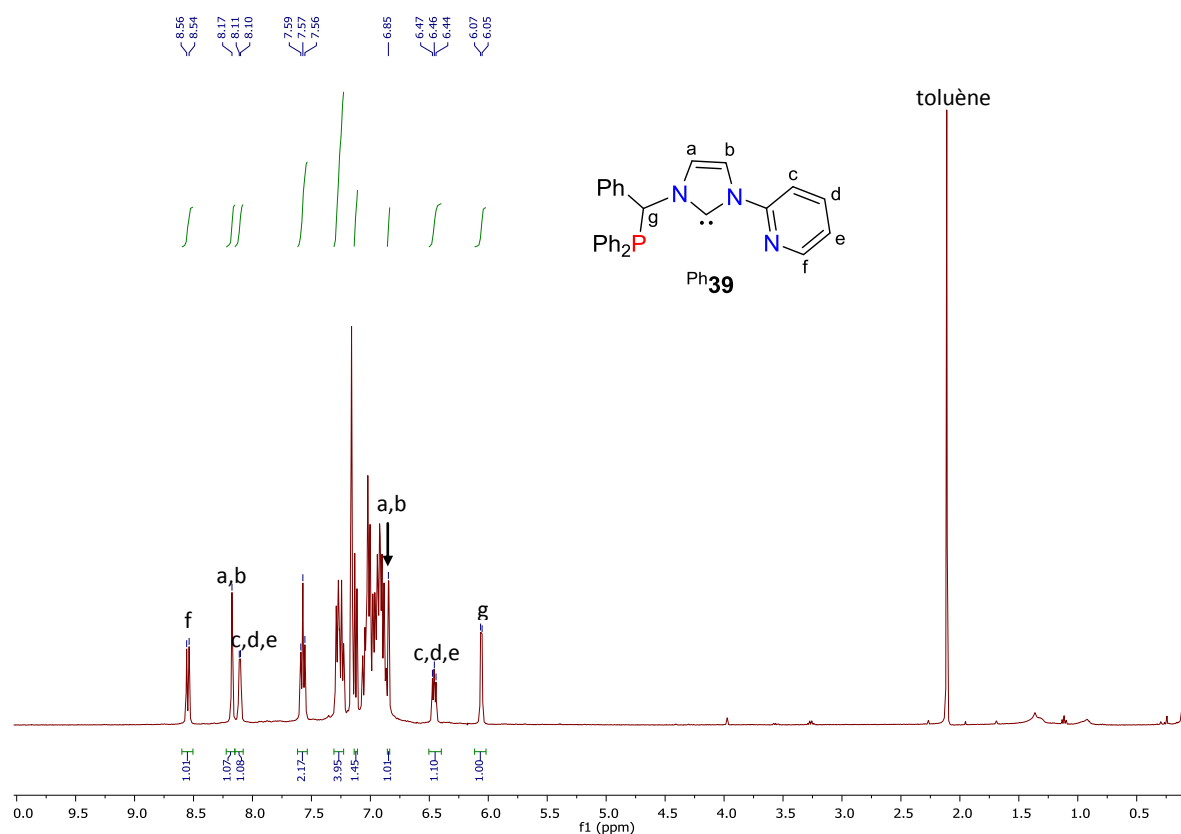


Figure 3.19. Spectre RMN 1H du ligand $^{Ph}39$ (C_6D_6 , 400.1 MHz, t.a.)

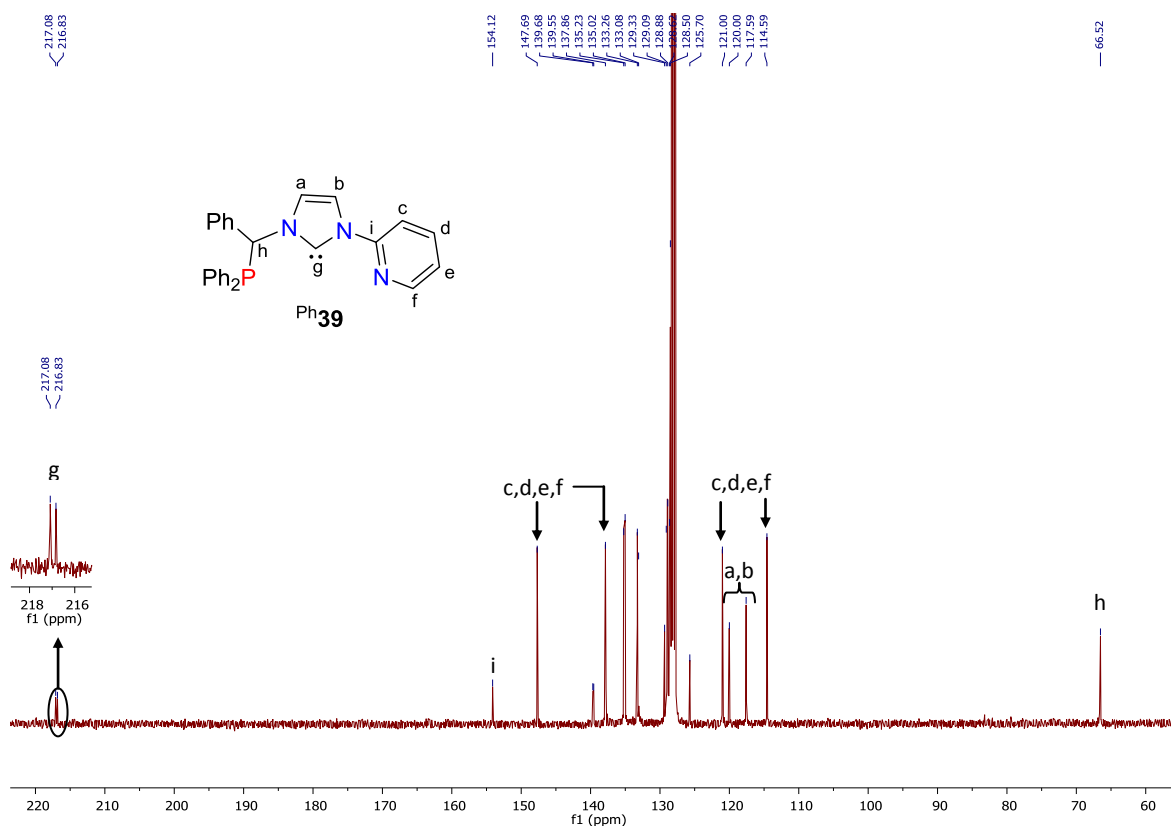


Figure 3.20. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du ligand Ph^{39} (C_6D_6 , 100.6 MHz, t.a.)

La stabilité du carbène Ph^{39} dans le temps a été suivie par RMN en comparant l'intensité relative du signal résiduel du solvant deutéré (groupement méthyl du toluène) et du proton de la position benzylique. Plus de 80% du ligand Ph^{39} est toujours présent après un jour à température ambiante et plus de 60% après 2 jours montrant ainsi que ce carbène est tout à fait manipulable pour une étude ultérieure de ses propriétés de coordination.

VI. Conclusion

Cette nouvelle méthode pour la synthèse de pré-ligands $[\text{RImCH}(\text{Ph})\text{PR}'_2]\text{BF}_4$ est rapide, puisqu'elle se fait en seulement 2 étapes, simple, car elle met en jeu des réactifs facilement accessibles (les complexes méthylènenephosphonium de manganèse(I) décrits dans le chapitre précédent et les imidazoles substitués), efficace, grâce aux bons rendements obtenus, et modulable (Figure 3.21). En effet, selon le groupement substituant de l'imidazole, on peut obtenir des pré-ligands bidentes ($\text{R} = \text{alkyl}$ ou aryl), tridentes (à bras pyridine, thioéther, NHC, ou ylure de phosphonium), ou même tétradentes de type bis-NHC-bis-phosphine. De plus, on peut faire varier la phosphine, qui peut être aromatique ou aliphatique. Cela permet donc d'avoir une modulation des propriétés stériques et électroniques des ligands.

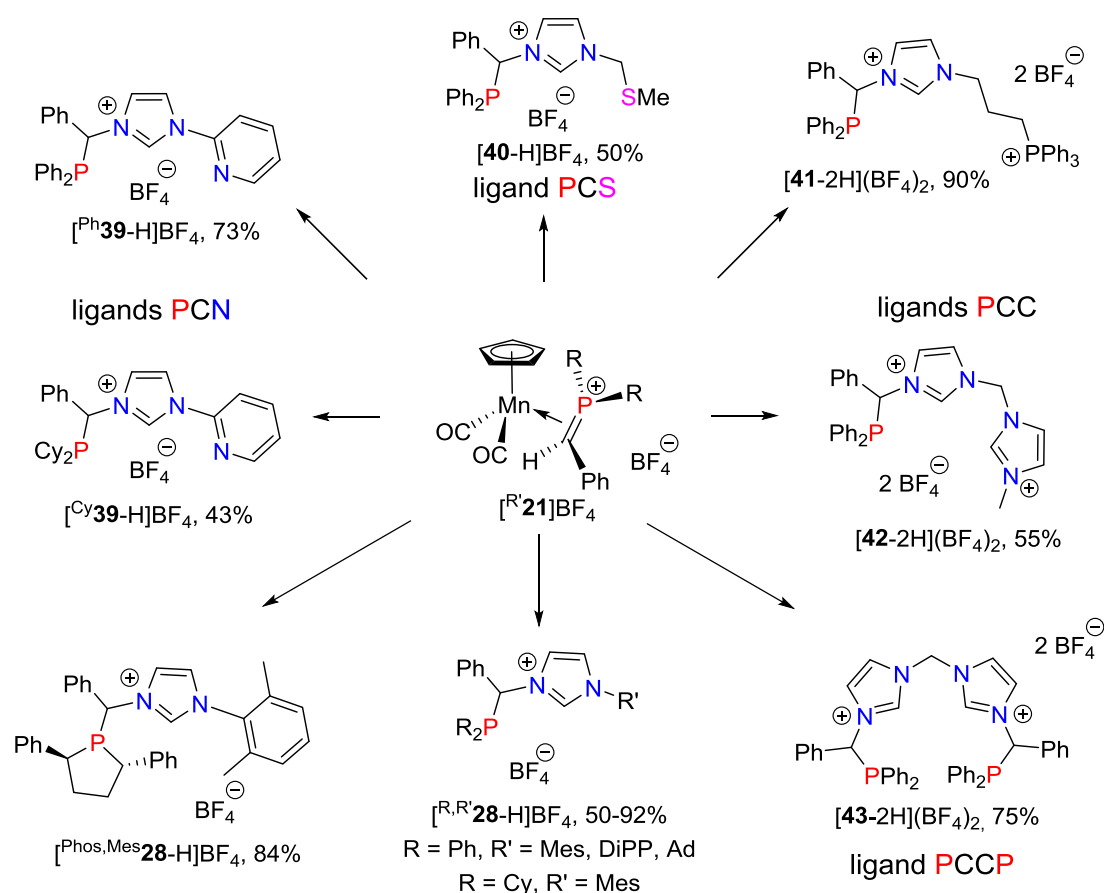


Figure 3.21. Pré-ligands phosphine-NHC tridentes et tétradentes synthétisés

Cette méthode est tolérante vis-à-vis de fonctions nucléophiles comme la pyridine ou le thioéther. Cependant, la modularité de cette synthèse est tout de même limitée. En effet, des substituants trop encombrants sur l'atome de phosphore comme le di-*iso*-propylamino ne permettent pas l'attaque nucléophile sur le fragment méthylènegphosphonium et entraîne plutôt un réarrangement du complexe de manganèse(I).

VII. Bibliographie

- (1) Valyaev, D. A.; Filippov, O. A.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (21), 6315–6319.
- (2) Valyaev, D. A.; Bastin, S.; Utegenov, K. I.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20* (8), 2175–2178.
- (3) Danopoulos, A. A.; Tsoureas, N.; Macgregor, S. A.; Smith, C. *Organometallics* **2007**, *26* (2), 253–263.
- (4) Hahn, F. E.; Naziruddin, A. R.; Hepp, A.; Pape, T. *Organometallics* **2010**, *29* (21), 5283–5288.
- (5) Naziruddin, A. R.; Hepp, A.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Organometallics* **2011**, *30* (21), 5859–5866.
- (6) Salem, H.; Schmitt, M.; Herrlich (née Blumbach), U.; Kühnel, E.; Brill, M.; Nägele, P.; Bogado, A. L.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Organometallics* **2013**, *32* (1), 29–46.
- (7) Brill, M.; Kühnel, E.; Scriban, C.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (36), 12861–12864.
- (8) Arduengo, A. J.; Gentry Jr, F. P.; Taverkere, P. K.; Howard, **2001**, H. E. 6 177 575.
- (9) Wang, Z.; Yu, Y.; Zhang, Y. X.; Li, S. Z.; Qian, H.; Lin, Z. Y. *Green Chem* **2015**, *17* (1), 413–420.
- (10) Howson, S. E.; Allan, L. E. N.; Chmel, N. P.; Clarkson, G. J.; Deeth, R. J.; Faulkner, A. D.; Simpson, D. H.; Scott, P. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (40), 10416–10433.
- (11) Raenko, G. F.; Korotkikh, N. I.; Pekhtereva, T. M.; Shvaika, O. P. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *37* (8), 1153–1157.
- (12) Ginzburg, A. G.; Lokshin, B. V.; Setkina, V. N.; Kursanov, D. N. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55* (2), 357–361.
- (13) Ogasawara, M.; Tseng, Y.-Y.; Liu, Q.; Chang, N.; Yang, X.; Takahashi, T.; Kamikawa, K. *Organometallics* **2017**, *36* (7), 1430–1435.
- (14) Song, G.; Li, X.; Song, Z.; Zhao, J.; Zhang, H. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15* (22), 5535–5544.
- (15) Plikhta, A.; Pöthig, A.; Herdtweck, E.; Rieger, B. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (19), 9517–9528.
- (16) Arduengo, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. *Tetrahedron* **1999**, *55* (51), 14523–14534.
- (17) Ritleng, V.; Brenner, E.; Chetcuti, M. J. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85* (12), 1646–1648.
- (18) Raba, A.; Anneser, M. R.; Jantke, D.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54* (26), 3384–3387.
- (19) Janzen, A. F.; Lypka, G. N.; Wasylishen, R. E. *J. Heterocycl. Chem.* **1979**, *16* (2), 415–415.
- (20) Zhang, J.-W.; Zhao, C.-C.; Zhao, Y.-P.; Xu, H.-Q.; Du, Z.-Y.; Jiang, H.-L. *CrystEngComm* **2014**, *16* (29), 6635–6644.
- (21) Benaissa, I.; Taakili, R.; Lugan, N.; Canac, Y. *Dalton Trans* **2017**, *46*, 12293–12305.

Chapitre 4

I. Introduction	139
II. Evaluation des propriétés de coordination du ligand bidente $\hat{P}\hat{C}^{Ph,Mes}$ 28	140
1) Synthèse et caractérisation du complexe de rhodium(I) $[Rh(COD)(\kappa^2P, \hat{C}^{Ph,Mes} \mathbf{28})]BF_4$ ([47] BF_4).....	140
2) Synthèse et caractérisation des complexes de palladium(II) $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(\kappa^2P, \hat{C}^{Ph,Mes} \mathbf{28})]BF_4$ ([48] BF_4) et $[Pd(MeCN)Cl(\kappa^2P, \hat{C}^{Ph,Mes} \mathbf{28})]BF_4$ ([49] BF_4).....	143
3) Synthèse et caractérisation du complexe de manganèse(I) $MnBr(CO)(\kappa^2P, \hat{C}^{Ph,Mes} \mathbf{28})$ (50).....	148
III. Evaluation des propriétés de coordination du ligand tridente $\hat{P}\hat{C}\hat{N}^{Ph}$ 39	155
1) Synthèse et caractérisation du complexe de palladium(0) $Pd(\eta^2-dba)(\kappa^2P, \hat{C}^{Ph} \mathbf{39})$ (51)	155
2) Synthèse et caractérisation des complexes de palladium(II) $[Pd(\eta^3-C_3H_5)(\kappa^2P, \hat{C}^{Ph} \mathbf{39})]BF_4$ ([52] BF_4) et $[PdCl(\kappa^3P, \hat{C}, N^{Ph} \mathbf{39})]BF_4$ ([53] BF_4).....	159
3) Synthèse et caractérisation des complexes de rhodium(I) $[Rh(\eta^4-COD)Cl(\kappa^1P-(^{Ph} \mathbf{39}-H))]BF_4$ ([54] BF_4) et $RhCl(\kappa^3P, \hat{C}, N^{Ph} \mathbf{39})$ (55) et de rhodium(III) $RhI_3(\kappa^3P, \hat{C}, N^{Ph} \mathbf{39})$ (57)	164
4) Synthèse et caractérisation du complexe de nickel(II) $NiBr_2(\kappa^3P, \hat{C}, N^{Ph} \mathbf{39})$ (58)	172
5) Synthèse et structure des complexes de cuivre(I) incorporant le ligand $\hat{P}\hat{C}\hat{N}^{Ph}$ 39 $[Cu_2(\mu-1\kappa^2\hat{C}, N; 2\kappa^1P^{Ph} \mathbf{39})_2(2\kappa^1N-MeCN)](BF_4)_2$ ([59] $(BF_4)_2$) et $[Cu_2(\mu-1\kappa^2\hat{C}, N; 2\kappa^1P^{Ph} \mathbf{39})_2](BF_4)_2$ ([60] $(BF_4)_2$)	176
6) Synthèse et caractérisation du complexe de manganèse(0) $Mn_2(CO)_7(\mu-1\kappa^2N, \hat{C}; 2\kappa^1P^{Ph} \mathbf{39})$ (61)	184

7) Synthèse et caractérisation du complexe de rhodium(III) $\text{RhI}_3(\kappa^3P, \hat{C}, S-40)$ (63)	189
IV. Synthèse et caractérisation du complexe de palladium(II) $[\text{Pd}(\kappa^4P, \hat{C}, \hat{C}, P-43)](\text{BF}_4)_2$ ([64](BF_4)₂)	191
V. Conclusion	193
VI. Bibliographie	195

Chapitre 4 : Etude de la chimie de coordination d'une sélection de ligands polydentes associant phosphine et carbène N-hétérocyclique

I. Introduction

Nous avons décrit dans le chapitre précédent une large variété d'espèces phosphine-imidazolium préfigurant des ligands polydentes associant phosphine, carbènes N-hétérocycliques et parfois d'autres centres donneurs, certains présentant des architectures uniques. La suite logique de ce travail était d'évaluer les propriétés de coordination de ces ligands vis-à-vis des métaux de transition.

Dans ce quatrième chapitre, nous examinerons la chimie de coordination du ligand bidentate ^{Ph,Mes}**28** vis-à-vis du rhodium(I), du palladium (II) et du manganèse(I) et du ligand tridentate ^{Ph}**39** vis-à-vis du rhodium(I)/(III), du palladium(0)/(II), du nickel(II), du cuivre(I) et du manganèse(0) (Schéma 4.1). Pour finir, nous présenterons les premiers résultats préliminaires obtenus avec les ligands tridentate **40** et tétradente **43** associés au rhodium(I)/(III) et au palladium(II), respectivement. La caractérisation spectroscopique et structurale de ces complexes sera également détaillée.

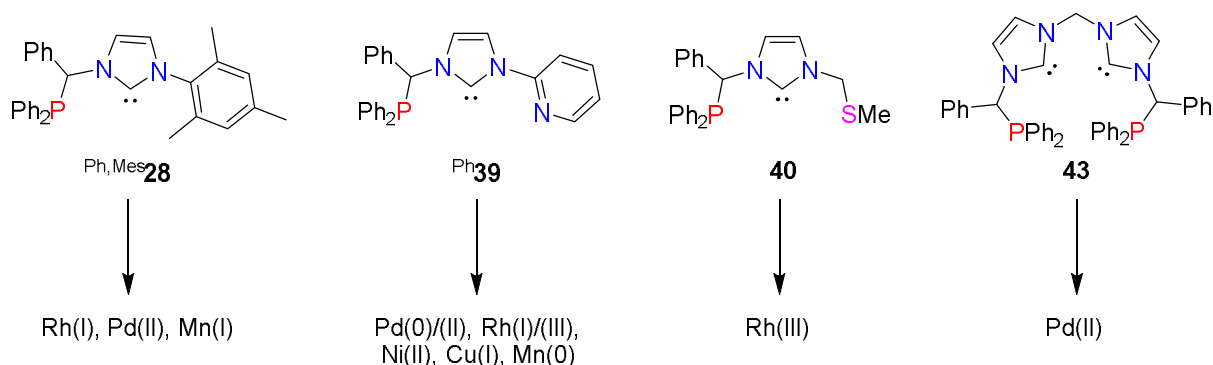


Schéma 4.1. Sélection de ligands polydentes associant phosphine et carbènes N-hétérocycliques

II. Evaluation des propriétés de coordination du ligand bidente $\text{P}^{\text{Ph,Mes}}\hat{\text{C}}\text{28}$

1) Synthèse et caractérisation du complexe de rhodium(I) $[\text{Rh}(\text{COD})(\kappa^2\text{P},\hat{\text{C}}\text{-Ph,Mes}\text{28})]\text{BF}_4$ ($[\text{47}]\text{BF}_4$)

Sur la base de données bibliographiques, deux méthodes de synthèse de complexes de Rh(I) incorporant le ligand phosphine-NHC $\text{P}^{\text{Ph,Mes}}\hat{\text{C}}\text{28}$ en coordination bidente pouvait être *a priori* considérées : la formation extemporanée du ligand $\text{P}^{\text{Ph,Mes}}\hat{\text{C}}\text{28}$ par ajout d'une base forte au sel d'imidazolium $[\text{P}^{\text{Ph,Mes}}\hat{\text{C}}\text{28-H}]\text{BF}_4$ suivie de sa réaction avec un précurseur organométallique de Rh(I), ou bien la pré-coordination de $[\text{P}^{\text{Ph,Mes}}\hat{\text{C}}\text{28-H}]\text{BF}_4$ sur le centre métallique *via* la fonction phosphine suivie de la formation *in situ* de la fonction NHC en présence de base.

La formation du ligand $\text{P}^{\text{Ph,Mes}}\hat{\text{C}}\text{28}$ par ajout de bis(triméthylsilyl)amidure de potassium (KHMDs) à une solution de $[\text{P}^{\text{Ph,Mes}}\hat{\text{C}}\text{28-H}]\text{BF}_4$ dans le THF à -80°C suivie de sa réaction avec $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ a conduit à un mélange compliqué de plusieurs complexes, dont un qui sera plus tard identifié comme le complexe désiré $[\text{47}]\text{BF}_4$, difficilement isolable à l'état pur (Schéma 4.2). Ce résultat est finalement en accord avec une mauvaise sélectivité de la coordination de certains ligands du type $[\text{NHC}]\text{-C-[P]}$ sur le Rh(I) et l'Ir(I) déjà notée par Hofmann.¹

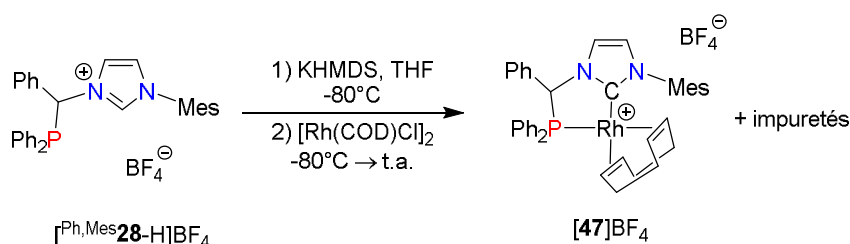


Schéma 4.2. Tentative de synthèse du complexe $[\text{Rh}(\text{COD})(\kappa^2\text{P},\hat{\text{C}}\text{-Ph,Mes}\text{28})]\text{BF}_4$ ($[\text{47}]\text{BF}_4$) par la coordination de $\text{P}^{\text{Ph,Mes}}\hat{\text{C}}\text{28}$ à $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

Nous avons alors considéré de pré-coordonner le précurseur $[\text{P}^{\text{Ph,Mes}}\hat{\text{C}}\text{28-H}]\text{BF}_4$ sur le rhodium avant de générer *in situ* la fonction carbène. Le sel d'imidazolium $[\text{P}^{\text{Ph,Mes}}\hat{\text{C}}\text{28-H}]\text{BF}_4$ réagit de fait instantanément avec le complexe $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ à température ambiante dans le THF (Schéma 4.3) comme en témoigne un suivi par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ qui montre la disparition totale du signal dû au sel d'imidazolium ($\delta -6.0$ (s) ppm) et l'apparition rapide d'un doublet largement majoritaire à $\delta 33.3$ ppm (d, $^1J_{\text{RhP}} = 157$ Hz) compatible avec la formation du complexe $[\text{Rh}(\text{COD})(\kappa^1\text{P-Ph,Mes}\text{28})\text{Cl}]\text{BF}_4$, $[\text{46}]\text{BF}_4$ (Figure 4.1).

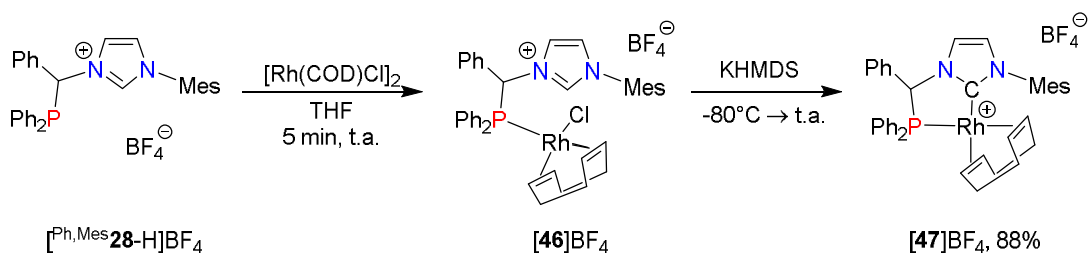


Schéma 4.3. Synthèse du complexe $\text{Rh}(\text{COD})[\kappa^2\text{P},\hat{\text{C}}^{\text{Ph,Mes}}\mathbf{28}]$ ($[\mathbf{47}]\text{BF}_4$)

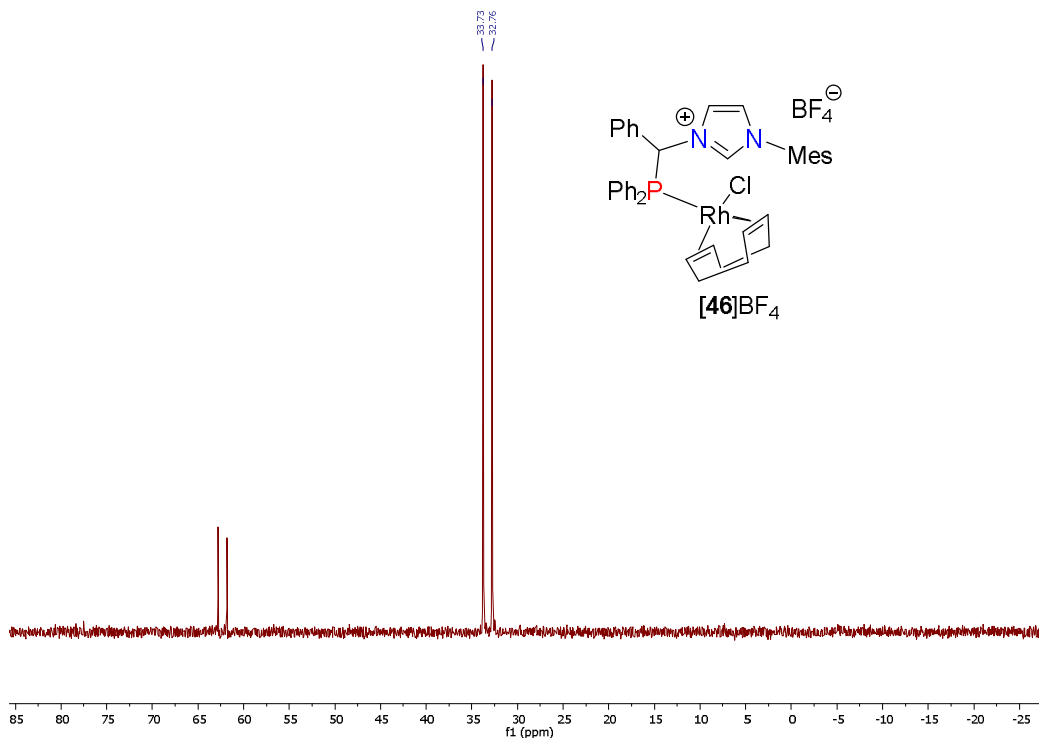


Figure 4.1. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}(\kappa^1\text{P-Ph,Mes}\mathbf{28})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{46}]\text{BF}_4$) (C_6D_6 , 162.0 MHz, t.a.)

Le complexe $[\mathbf{46}]\text{BF}_4$ n'a cependant pas pu être isolé car il évolue spontanément à température ambiante pour donner un autre complexe identifié par la suite comme étant le complexe cible $[\text{Rh}(\text{COD})(\kappa^2\text{P},\hat{\text{C}}^{\text{Ph,Mes}}\mathbf{28})]\text{BF}_4$, $[\mathbf{47}]\text{BF}_4$. L'ajout subséquent de KHMDS à basse température (-80°C) conduit à la formation d'une espèce unique et stable caractérisée par un doublet à δ 63.9 ppm (d, $^1J_{\text{RhP}} = 161$ Hz) en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Le complexe a été purifié par chromatographie sur colonne, isolé sous la forme d'une poudre jaune avec un rendement de 88% et entièrement caractérisé par spectroscopie RMN ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$).

Le spectre RMN ^1H met bien en évidence l'absence de signal à bas champ ($\delta > 8.5$ ppm), dans la zone où apparaissait le proton sur la position C2 du fragment imidazolium du pré-ligand $[\text{Ph,Mes}\mathbf{28-H}]\text{BF}_4$ (Figure 4.2). On peut distinguer le proton de la position benzylique à δ 6.74 (d) ppm faiblement couplé avec l'atome de phosphore ($^2J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz). Les protons des groupements CH_3 en position *ortho* du mésityl (δ 2.15 et 1.90 ppm) et les protons aromatiques du mésityl (δ 7.02 et 7.00 ppm) tout comme les protons CH du ligand cyclooctadiényle (δ 5.28, 4.52, 4.25 et 4.14 ppm) apparaissent tous différenciés, conséquence de la présence d'un atome de carbone stéréogénique sur le lien benzyldène. Les protons du squelette arrière de

l'imidazole apparaissent à δ 7.56 et 6.76 ppm. Enfin, on trouve le signal de la position *para* du mésityl (δ 2.37(s) ppm), les protons CH₂ du cyclooctadiène (δ 2.32 (m), 2.08 (m) et 2.00 (m) ppm) et les protons aromatiques des phényles (δ 7.97 (m), 7.57 (m), 7.35 (m), 7.31 (m) et 7.11 (m) ppm).

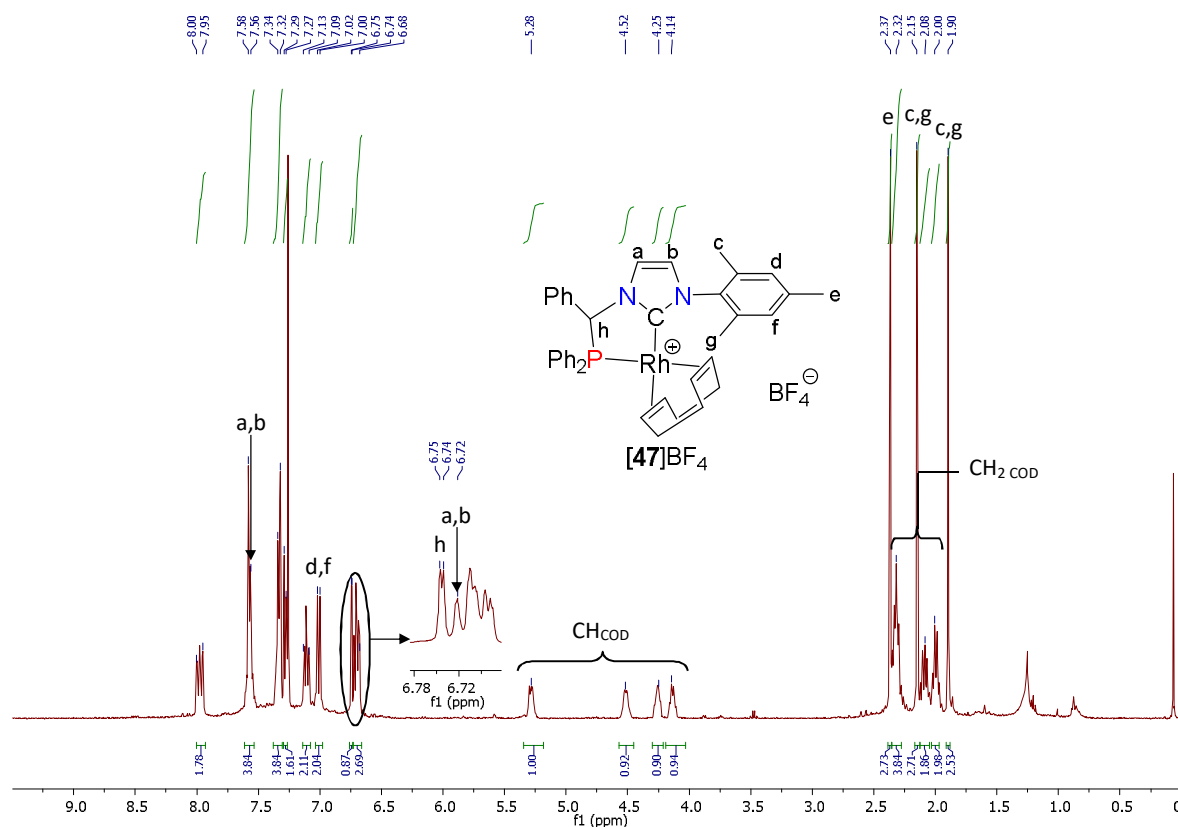


Figure 4.2. Spectre RMN ¹H du complexe [Rh(COD)(κ²P, C̃-Ph,Mes28)]BF₄ ([47]BF₄) (CDCl₃, 400.1 MHz, t.a.)

Le spectre RMN ¹³C{¹H} met en évidence un signal caractéristique à très bas champ, δ 177.1 ppm, tout à fait compatible avec ce qu'on attend pour un carbone carbénique d'un imidazolylidène coordonné à un métal (Figure 4.3).²⁻⁴ Il apparaît sous la forme d'un doublet de doublet avec des constantes de couplage $^1J_{RhC} = 53.8$ Hz et $^2J_{PC} = 12.4$ Hz montrant *i*) que le carbène est bien lié au rhodium et *ii*) que le ligand ^{Ph,Mes}28 est coordonné sous forme chélate κ²P, C̃. L'atome de carbone de la position benzylique apparaît à δ 66.6 ppm (d, $^1J_{PC} = 31.7$ Hz). Les signaux des CH₃ en position *ortho* (δ 18.0 ppm), des CH aromatiques (δ 128.9 et 128.5 ppm) et des carbones quaternaires du mésityl pour les positions *ortho* (δ 135.6 et 135.0 ppm) sont bien moins influencés par la présence du centre asymétrique que dans le cas du pré-ligand [^{Ph,Mes}28-H]BF₄ et du ligand libre ^{Ph,Mes}28. La différence est plus notable pour les signaux du COD qui se situent à δ 100.5 (d, $^1J_{RhC} = 7.0$ Hz), 99.4 (d, $^1J_{RhC} = 7.0$ Hz), 89.6 (d, $^1J_{RhC} = 7.0$ Hz) et 88.5 ppm (d, $^1J_{RhC} = 7.0$ Hz) pour les CH et à δ 31.9, 31.8, 29.1 et 29.0 ppm pour les CH₂, ainsi que pour les signaux C_{ipso} du groupement PPh₂ observés à δ 128.1 (d, $^1J_{CP} = 41.1$ Hz) et 125.9 ppm (d, $^1J_{CP} = 41.1$ Hz). Finalement, le signal C_{ipso} du groupement phényl du bras et les deux signaux des positions 4 et 5 de l'imidazole sont observés à δ 134.9, 122.0 et 124.7 ppm, respectivement.

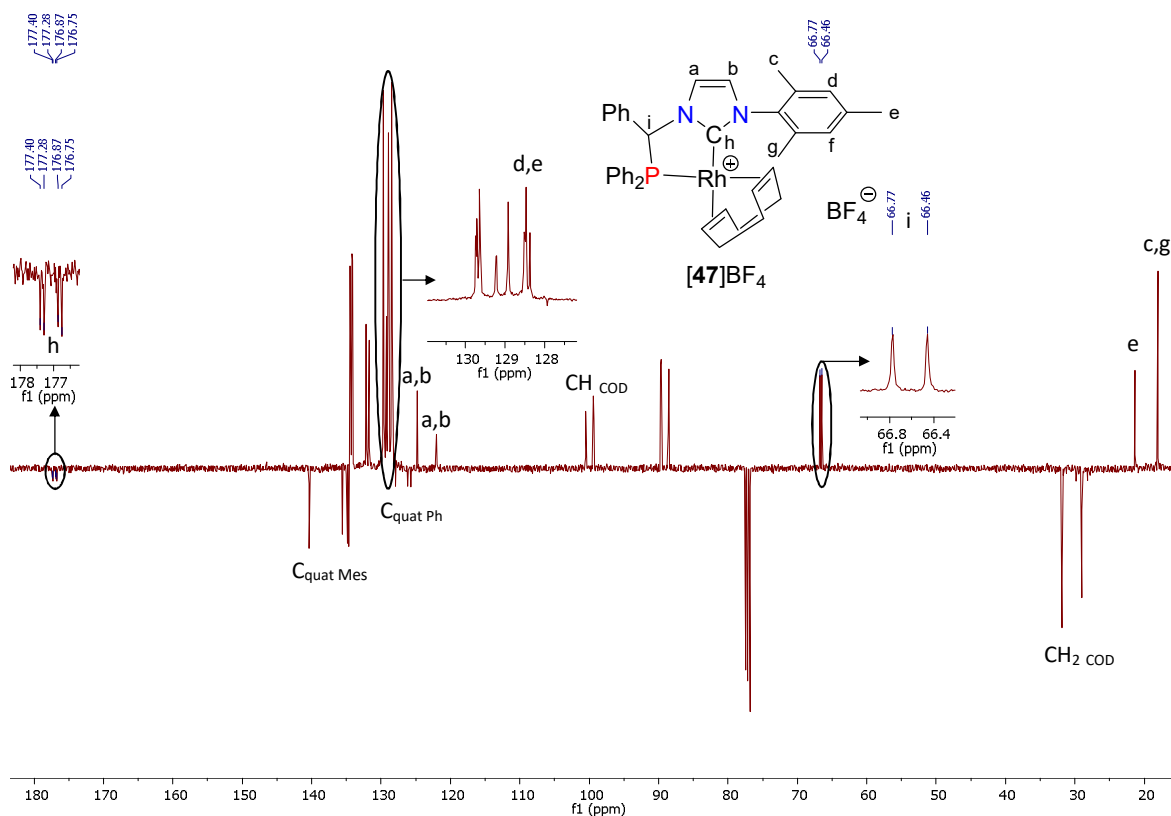


Figure 4.3. Spectre RMN JMOD $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{Rh}(\text{COD})[\kappa^2P, \hat{\text{C}}^{\text{Ph,Mes}}\text{28}]\text{BF}_4$ ($[\text{47}]\text{BF}_4$) (CDCl_3 , 100.6 MHz, t.a.)

2) Synthèse et caractérisation des complexes de palladium(II) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2P, \hat{\text{C}}^{\text{Ph,Mes}}\text{28})]\text{BF}_4$ ($[\text{48}]\text{BF}_4$) et $[\text{Pd}(\text{MeCN})\text{Cl}(\kappa^2P, \hat{\text{C}}^{\text{Ph,Mes}}\text{28})]\text{BF}_4$ ($[\text{49}]\text{BF}_4$)

Le complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2P, \hat{\text{C}}^{\text{Ph,Mes}}\text{28})]\text{BF}_4$ ($[\text{48}]\text{BF}_4$), incorporant le même ligand $\text{Ph}_{\text{Mes}}\text{28}$, a été synthétisé à partir de $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ selon la même stratégie que pour le complexe de Rh(I) ($[\text{47}]\text{BF}_4$). Après une pré-coordination de $[\text{Ph}_{\text{Mes}}\text{28-H}]\text{BF}_4$ effectuée dans le THF à 0°C , un excès de K_2CO_3 solide est ajouté comme base afin de former *in situ* la fonction carbène. Après une nuit de réaction à température ambiante et un traitement approprié du milieu réactionnel (voir partie expérimentale), le complexe ($[\text{48}]\text{BF}_4$) a été isolé sous la forme d'une poudre grise avec un rendement de 65% (Schéma 4.4).

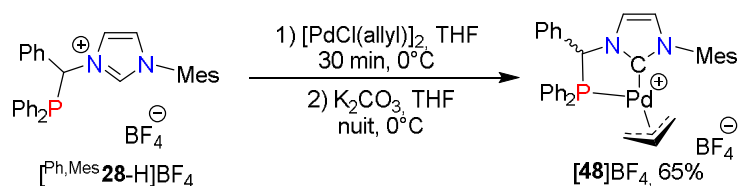


Schéma 4.4. Synthèse du complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2P, \hat{\text{C}}^{\text{Ph,Mes}}\text{28})]\text{BF}_4$ ($[\text{48}]\text{BF}_4$)

Le complexe **[48]**BF₄ a été complètement caractérisé par spectroscopie RMN ³¹P{¹H}, ¹H et ¹³C{¹H} et par diffraction des rayons X sur monocristaux.

La présence de deux singulets à δ 62.1 et 61.5 ppm dans le spectre RMN ³¹P{¹H} de **[48]**BF₄ montre que ce dernier existe en solution sous la forme de deux isomères dans un rapport approximatif de 1.2:1 à température ambiante. Tenant compte du fait que l'atome de carbone du groupement benzyldène est stéréogénique, cette isomérisie pourrait être due soit à une rotation empêchée du groupement allyl autour de l'axe {centroïde du ligand allyl}-Pd, ou bien à un changement empêché de conformation au sein du métallacycle à cinq chaînons, les deux phénomènes pouvant être concomitants.

Dans le spectre RMN ¹H, il n'est pas possible de discriminer directement le proton de la position benzylique des protons aromatiques mais un spectre HMQC ¹H-¹³C a toutefois permis d'attribuer en particulier les signaux à δ 7.23 et 7.19 ppm (singulets larges) aux protons benzyliques pour chacun des isomères. Les protons non-aromatiques des fragments mésityl et η³-allyl de chaque isomère possèdent, quant à eux, des signaux bien distincts et facilement identifiables (Figure 4.4). Ces signaux caractéristiques en RMN ¹H, ainsi que les données relatives à l'imidazolyldène, sont donnés dans le Tableau 4.1 pour chaque isomère (*vide infra*).

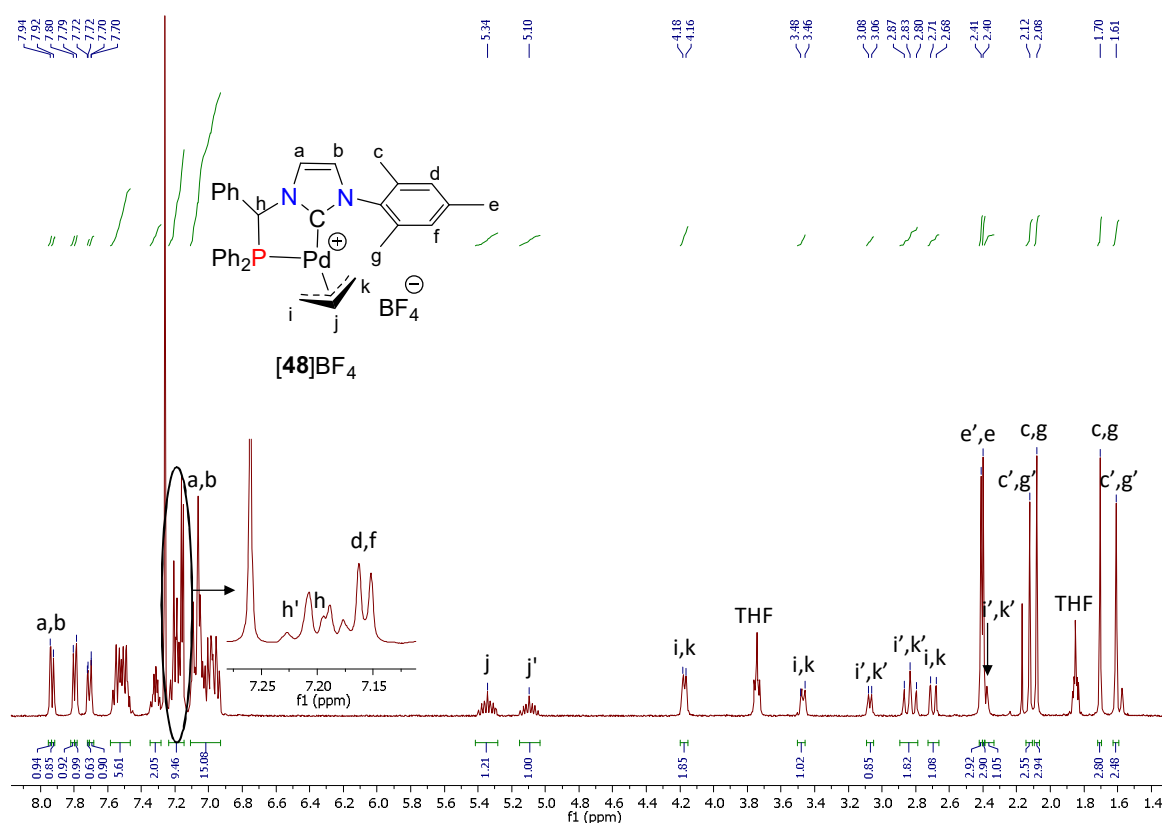


Figure 4.4. Spectre RMN ¹H{³¹P} du complexe [Pd(η³-C₃H₅)(κ²P, C⁺-Ph₃Mes**28**)]BF₄ (**[48]**BF₄) (CDCl₃, 400.1 MHz, t.a.) (les signaux x' correspondent au second isomère observable)

Les atomes de carbone carbéniques apparaissent dans le spectre RMN ¹³C{¹H} sous la forme de singulets à δ 179.2 ppm et δ 179.0 ppm pour les isomères majoritaire et minoritaire, respectivement (Figure 4.5). Les atomes de carbone de la position benzylique sur le ligand apparaissent à δ 65.7 ppm (d, ¹J_{CP} = 35.2 Hz, minoritaire) et δ 65.5 ppm (d, ¹J_{CP} = 35.2 Hz,

majoritaire). Ces données, ainsi que quelques autres relatives aux ligands allyl et imidazolylidène pour chacun des isomères sont regroupées dans le Tableau 4.1.

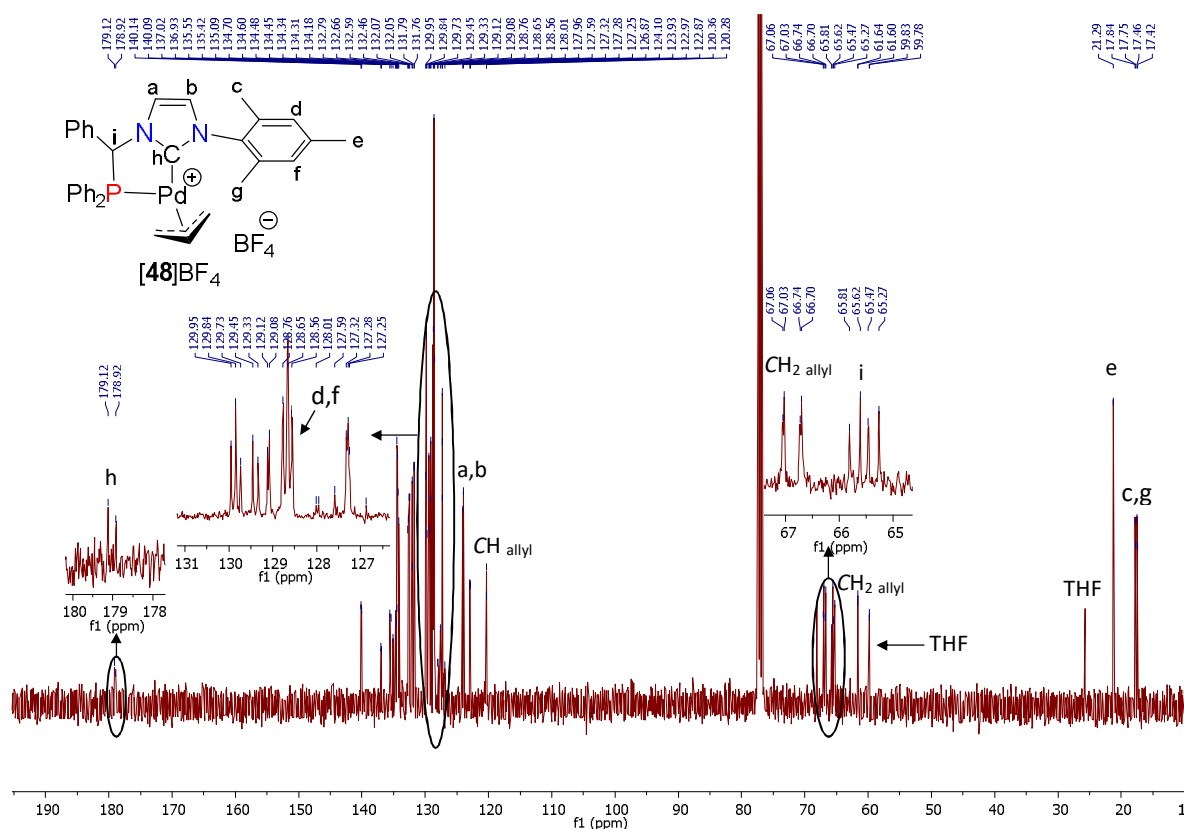


Figure 4.5. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}^{\text{Ph,Mes}}\text{28})]\text{BF}_4$ ($[\text{48}]\text{BF}_4$) (CDCl_3 , 100.6 MHz, t.a.)

$[\text{48}]\text{BF}_4$		majoritaire	minoritaire
RMN ^1H (δ , ppm)	H4,5 _{imid}	7.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz) 7.07 (br. s)	7.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz) 7.06 (br. s)
	CHPh	7.19 (br. s)	7.23 (br. s)
	CH _{allyl}	5.34 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz)	5.10 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz)
	CH ₂ allyl	4.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz) 3.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz) 2.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz)	3.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz) 2.83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz) 2.38 (br. s)
	CH ₃ para	2.40 (s)	2.41 (s)
	CH ₃ ortho	2.08 (s), 1.70 (s)	2.21 (s), 1.61 (s)
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (δ , ppm)	C _{carbène}	179.2 (s)	179.0 (s)
	C(H)Ph	65.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 35.2$ Hz)	65.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 35.2$ Hz)
	CH ₃ ortho	17.9 (s), 17.5 (s)	17.8 (s), 17.4 (s)
	CH _{allyl}	120.5 (s)	120.3 (s)
	CH ₂ allyl	67.1 (s), 61.7 (s)	66.8 (s), 59.9 (s)
CDCl ₃ , 400.1 MHz (^1H) ou 100.6 MHz ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), t.a.			

Tableau 4.1. Données spectroscopiques ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ caractéristiques pour les isomères du complexe de palladium(II) $[\text{48}]\text{BF}_4$

Des monocristaux du complexe $[\mathbf{48}]\text{BF}_4$ ayant permis une étude structurale par diffraction des rayons X ont été obtenus dans un mélange CH_2Cl_2 /éther diéthylique. Une vue en perspective du complexe est donnée dans la Figure 4.6 et une sélection de distances et d'angles interatomiques est donnée dans le Tableau 4.2.

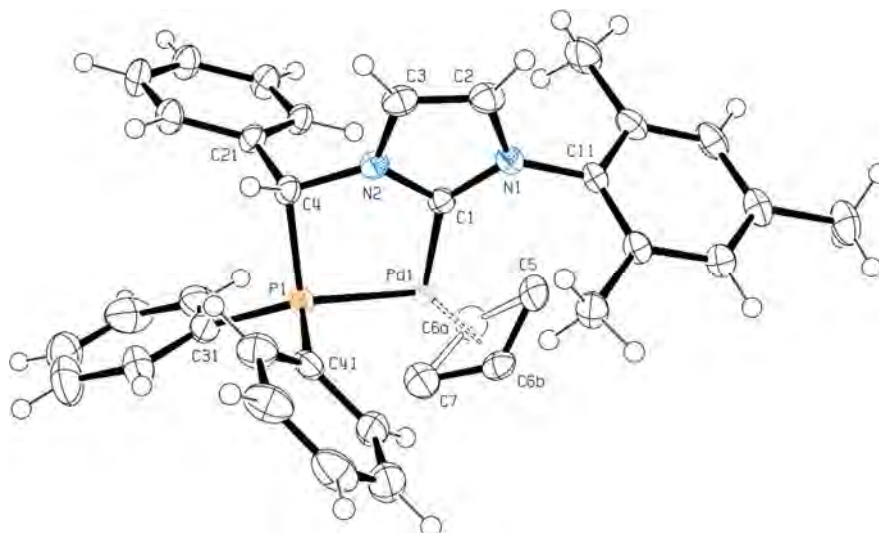


Figure 4.6. Vue en perspective de la partie cationique du complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)[\kappa^2\text{P}, \text{C}^{\text{Ph,Mes}}\mathbf{28}]\text{BF}_4$, $[\mathbf{48}]\text{BF}_4$ (les ellipsoïdes thermiques sont montrées au niveau de probabilité de 30%; les atomes d'hydrogène portés par le groupement allyl désordonné n'ont pas été localisés et ne sont pas représentés).

Distances (Å)		Angles (°)	
C1-N1	1.356(3)	C1-Pd1-C5	105.51(9)
C1-N2	1.364(3)	C1-Pd1-C6A	138.47(10)
C1-Pd1	2.046(2)	C1-Pd1-C6B	140.3(4)
C2-C3	1.351(3)	C1-Pd1-C7	172.10(10)
C2-N1	1.381(3)	C5-Pd1-C6A	36.64(11)
C3-N2	1.385(3)	C5-Pd1-C6B	38.6(3)
C4-N2	1.470(2)	C5-Pd1-C7	67.72(10)
C4-P1	1.872(2)	C5-Pd1-P1	172.94(7)
C5-Pd1	2.2729(16)	C6A-Pd1-C7	36.85(11)
C6A-Pd1	2.190(3)	C6A-Pd1-P1	138.74(9)
C6B-Pd1	2.190(3)	C6B-Pd1-C7	31.9(4)
C7-Pd1	2.095(9)	C6B-Pd1-P1	134.5(3)
P1-Pd1	2.170(3)	C7-Pd1-P1	105.93(8)

Tableau 4.2. Sélection de distances (Å) et angles (°) interatomiques pour le complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)[\kappa^2\text{P}, \text{C}^{\text{Ph,Mes}}\mathbf{28}]\text{BF}_4$, $[\mathbf{48}]\text{BF}_4$

Cette étude structurale vient confirmer la coordination chélatante du ligand $\text{Ph,Mes}\mathbf{28}$ dans $[\mathbf{48}]\text{BF}_4$ qui est en effet lié par les atomes de phosphore P1 et par l'atome de carbone carbénique C1 au palladium dans un environnement plan carré distordu, le ligand η^3 -allyl occupant les deux autres sites de coordination opposés. Le groupement allyl est en fait désordonné à l'état solide sur deux positions correspondant à une rotation du ligand allyl autour de l'axe {centroïde du ligand allyl}-Pd et c'est un phénomène très courant dans cette classe de complexes.^{5,6} Le métallacycle adopte une conformation demi-chaîne où les atomes

Pd1, C1, N2 et C4 (et les trois autres atomes du noyau imidazolylidène) sont coplanaires (déviations maximales par rapport au plan moyen de 0.02(3) Å pour C1) et l'atome P1 est 0.8149(7) Å au-dessus du plan moyen formé par ces quatre atomes. Dans cette conformation demi-chaise, le groupement phényle du lien benzyldène est situé sur la face opposée au groupement PPh₂ et on peut penser que c'est bien là la conformation la plus stable thermodynamiquement.

La structure de [48]BF₄ est similaire à celles des complexes [^tBu57]BF₄ et [Mes57]BF₄ signalés dans le chapitre introductif (Schéma 1.47, page 39) et les distances et angles intra-atomiques autour du palladium, au sein du métallacycle et au sein de l'imidazolylidène sont tous comparables à l'erreur expérimentale près.

Dans la perspective d'étudier plus tard la réactivité comparée de complexes du type L_nM(κ²P,Ĉ-28) (Chapitre 5) et, indirectement, parfaire la caractérisation de [48]BF₄, le groupement allyl dans ce dernier a été substitué par un chlorure et un ligand acétonitrile. Pour ce faire, le complexe [48]BF₄ a été traité par une solution d'acide chlorhydrique (4M dans le dioxane) dans l'acétonitrile à -40°C (Schéma 4.5) pour donner le complexe [49]BF₄. Ce dernier a été isolé par précipitation depuis un mélange acétonitrile/éther diéthylique sous forme de poudre jaunâtre avec un rendement de 75% ; il a été entièrement caractérisé par spectroscopie RMN et spectroscopie de masse.

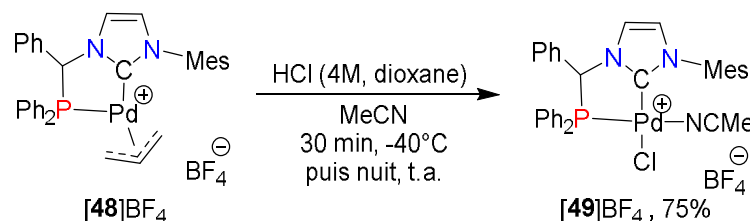


Schéma 4.5. Synthèse du complexe [Pd(MeCN)Cl(κ²P,Ĉ-^{Ph,Mes}28)]BF₄ ([49]BF₄)

Le spectre RMN ³¹P{¹H} montre cette fois un singulet situé à δ 67.8 ppm, il est donc plus déblindé que le complexe de palladium avec le ligand allyl (δ 62.1 et 61.5 ppm). Contrairement au complexe précédent, la constante de couplage du proton de la position benzylique à δ 6.65 ppm (d, ²J_{PH} = 10.3 Hz) dans le spectre RMN ¹H est supérieure aux valeurs obtenues pour le pré-ligand [^{Ph,Mes}28-H]BF₄ (²J_{PH} = 3.0 Hz) et pour le NHC libre ^{Ph,Mes}28 (²J_{PH} = 5.2 Hz) (Figure 4.7). Les signaux du groupement mésityl sont observés sous forme de singulets à δ 2.23 et 1.89 ppm pour les méthyles des positions *ortho*, à δ 2.36 ppm pour le méthyle de la position *para*, et à δ 6.95 et 6.93 ppm pour des protons aromatiques. Enfin, on retrouve un système de spin AB pour les positions 4 et 5 de l'imidazolylidène à δ 8.02 et 7.99 ppm (³J_{HH} = 7.9 Hz) et le signal méthyl du ligand acétonitrile à 1.96 ppm.

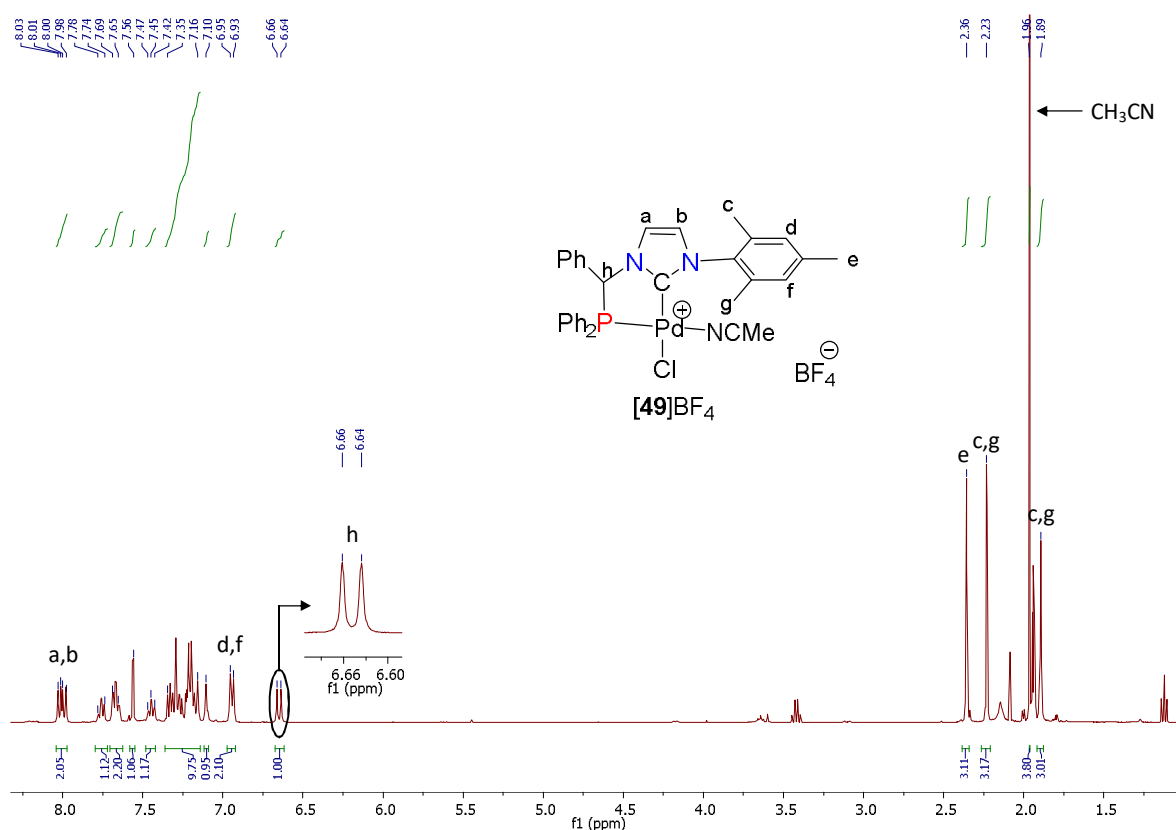


Figure 4.7. Spectre RMN ^1H du complexe $[\text{Pd}(\text{MeCN})\text{Cl}(\kappa^2\text{P},\hat{\text{C}}^{\text{Ph,Mes}}\mathbf{28})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{49}]\text{BF}_4$) (CD_3CN , 400.1 MHz, t.a.)

Dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, on retrouve les signaux caractéristiques du carbène à δ 163.2 (s) ppm et du carbone de la position benzylique à δ 66.4 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 39.9$ Hz). Les CH_3 du mésityl sont représentés par des singulets à δ 21.1 ppm pour la position *para*, à δ 18.0 et 17.7 ppm pour les positions *ortho*, les CH aromatiques de ce même mésityl se trouvent à δ 128.0 ppm et les carbones du squelette arrière de l'imidazole sont observés à δ 127.4 et 122.3 ppm. On peut observer les carbones quaternaires du mésityl à δ 141.5, 136.6, et 136.4 et 135.5 ppm, pour les positions *ipso*, *ortho* et *para* respectivement, alors que ceux des groupements phényle se situent à δ 133.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz), 132.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz) et 132.0 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.2$ Hz).

3) Synthèse et caractérisation du complexe de manganèse(I) $\text{MnBr}(\text{CO})(\kappa^2\text{P},\hat{\text{C}}^{\text{Ph,Mes}}\mathbf{28})$ (**50**)

Le complexe $\text{MnBr}(\text{CO})_3(\kappa^2\text{P},\hat{\text{C}}^{\text{Ph,Mes}}\mathbf{28})$, **50**, a été synthétisé par réaction du carbène $\text{Ph,Mes}\mathbf{28}$, cette fois généré extemporanément par ajout de KHMDS à une suspension de $[\text{Ph,Mes}\mathbf{28-H}]\text{BF}_4$ dans le toluène (Cf. Chapitre 3), avec $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, dans le toluène. Après 1h de réaction à température ambiante, le milieu réactionnel a été chauffé à 60°C jusqu'à l'augmentation maximale des bandes ν_{CO} du produit désiré dans le spectre IR de la solution (environ deux heures). Le complexe **50** a été isolé sous la forme d'une poudre microcristalline

jaune avec un rendement de 80% après purification sur colonne d'alumine neutre (Schéma 4.6).

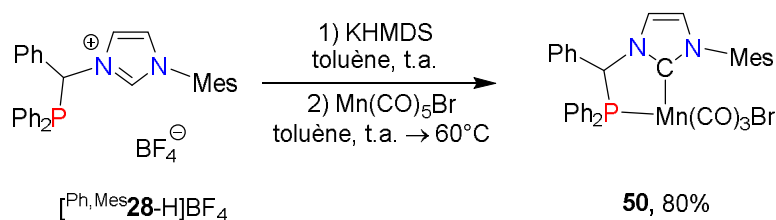


Schéma 4.6. Synthèse du complexe $\text{MnBr(CO)}_3(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}^{\text{Ph, Mes}}\text{28})$ (**50**)

L'analyse pondérale et le spectre de masse du complexe **50** se sont avérés conformes à la formulation espérée, $\text{MnBr(CO)}_3(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}^{\text{Ph, Mes}}\text{28})$, mais l'analyse spectroscopique s'est avérée ardue.

Un tel complexe peut *a priori* exister sous la forme de quatre isomères (Figure 4.8) différenciables par RMN, hors conformères. Dans les deux premiers, *fac-50* et *fac-50'*, les ligands carbonyle sont en position faciale ; l'atome de manganèse étant de ce fait chiral, ces deux isomères sont en fait des diastéréoisomères. Dans les deux autres isomères, *mer-50* et *mer-50'*, les ligands carbonyl sont en position méridionale, la différence entre les deux résidant dans la position de l'atome de brome, *trans* à l'atome de phosphore ou *trans* à l'atome de carbone carbénique.

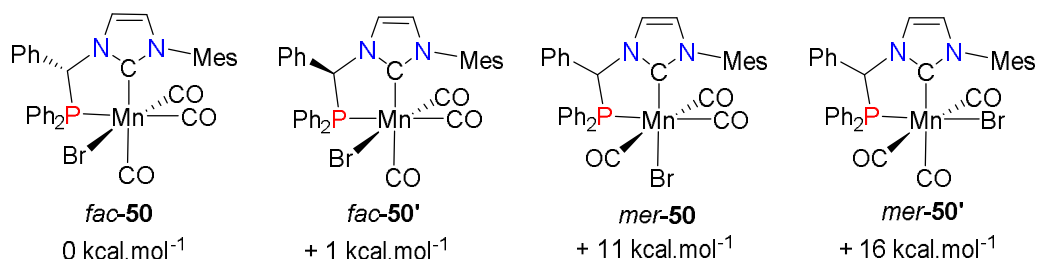


Figure 4.8. Isomères du complexe **50** *a priori* différenciables par RMN (*fac-50*, *fac-50'*, *mer-50* et *mer-50'*) et leur énergies relatives obtenus par calcul DFT

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe **50** isolé montre quatre singulets à δ 96.2, 93.8, 83.2 et 81.6 ppm, dont deux sont largement majoritaires (Figure 4.9).

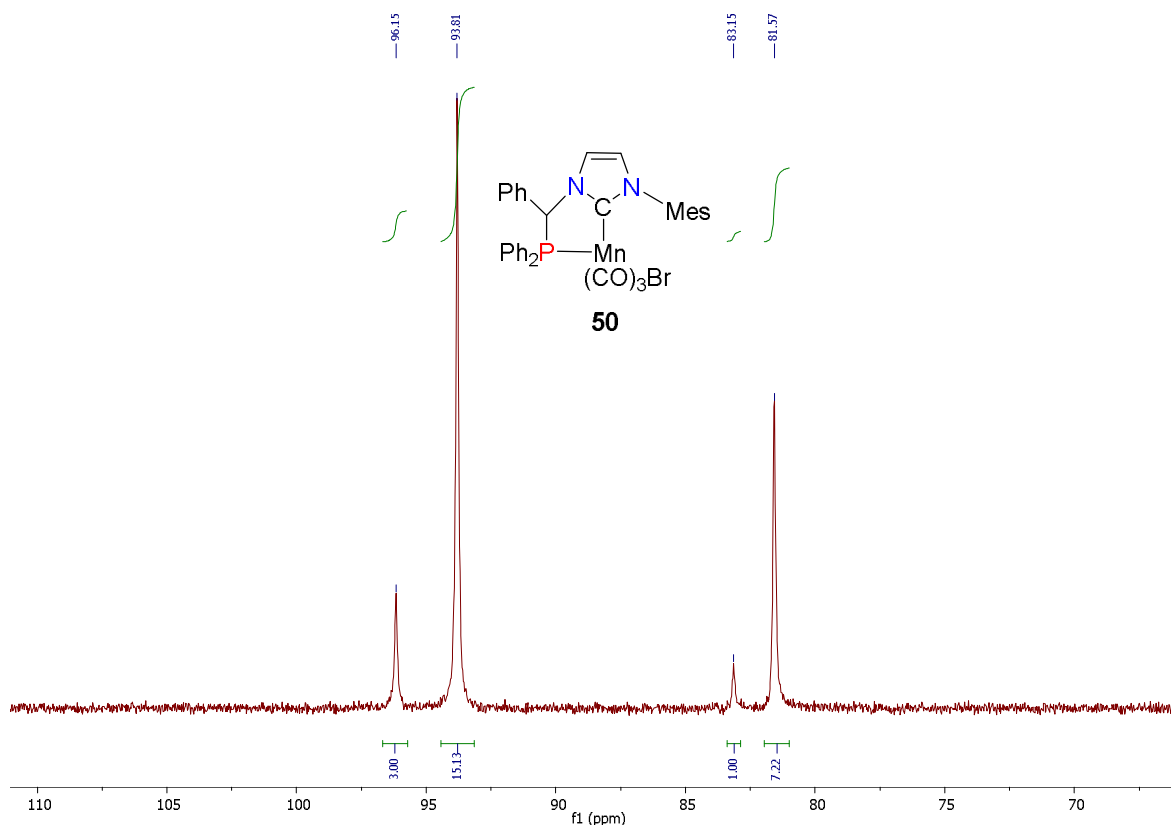


Figure 4.9. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}^{\text{Ph, Mes}}\text{28})$ (**50**) (CD_2Cl_2 , 162.0 MHz, t.a.)

Dans les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, seuls les signaux appartenant clairement aux deux isomères majoritaires ont pu être relativement bien interprétés.

En RMN ^1H , concernant l'isomère le plus majoritaire, les protons 4 et 5 du squelette arrière de l'imidazolylidène apparaissent sous la forme d'un système AB très ramassé centré à δ 7.83 ppm ($^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz) et le proton du lien benzyldène, sous la forme d'un singulet large à δ 6.65 ppm. Les substituants méthyl du groupement mésityl donnent des singulets à δ 2.41 ppm pour la position *para* et à δ 2.29 et δ 2.25 ppm pour les positions *ortho* (Figure 4.10). Les noyaux correspondants pour le second isomère majoritaire sont observés à δ 7.92 (AB) ppm ($^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz), δ 6.41 ppm (d, $^2J_{\text{PH}} = 9.4$ Hz), δ 2.37 (s), et 2.36 (s) et 2.02 (s) ppm.

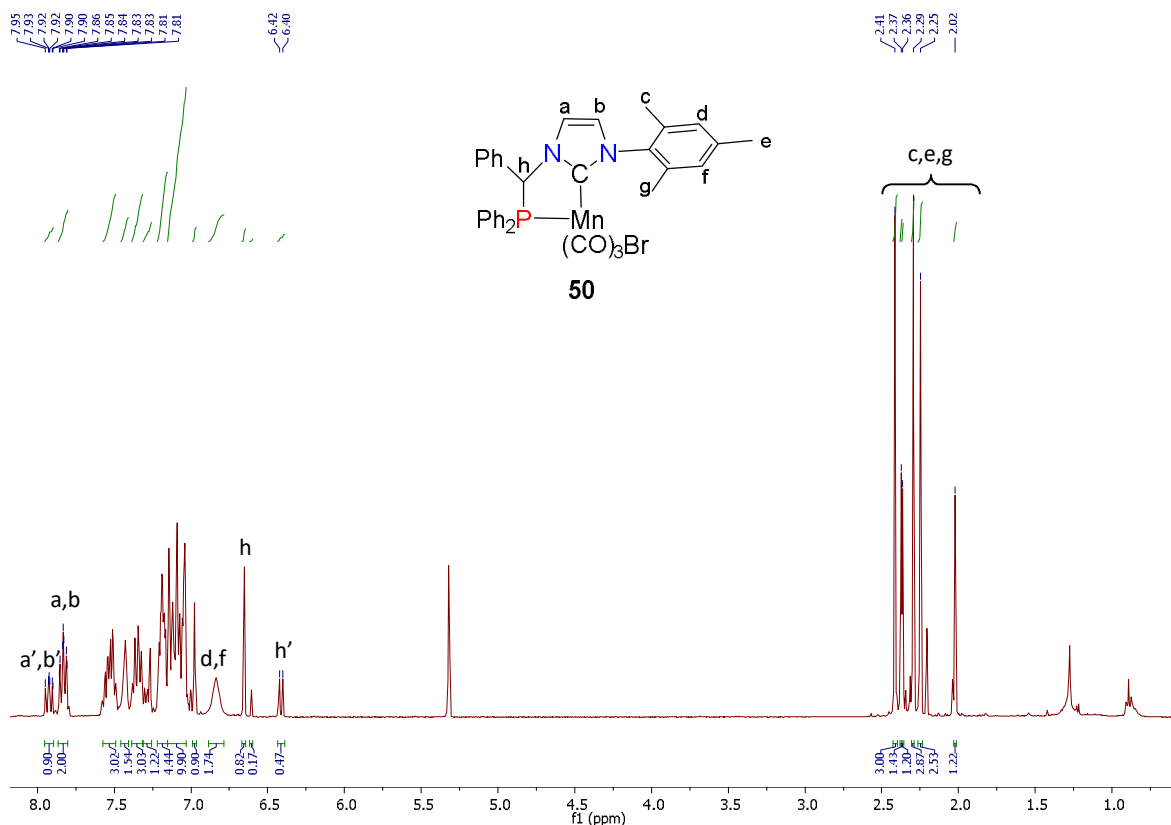


Figure 4.10. Spectre RMN ^1H du complexe $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\kappa^2\text{P}, \text{C}^{\text{Ph,Mes}}\text{28})$ (**50**) (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz, t.a.) (les signaux x' correspondent au second isomère observable)

Dans le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, l'isomère majoritaire conduit en particulier à trois doublets à δ 225.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.7$ Hz), δ 219.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20.3$ Hz) et δ 217.4 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 27.5$ Hz) pour les ligands carbonyl, un doublet à δ 197.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 21.3$ Hz) pour le carbène et un doublet à 66.9 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 23.7$ Hz) pour l'atome de carbone du lien benzylidène (Figure 4.11). Les groupements méthyl du fragment mésityl donnent un singulet à δ 21.3 ppm pour la position *para*, et deux singulets à δ 19.0 ppm et 17.9 ppm pour les positions *ortho*. Pour le second isomère observable, on ne peut distinguer que deux signaux pour les ligands carbonyl, à δ 222.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.7$ Hz) et 216.5 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 31.2$ Hz) (on ne peut toutefois pas exclure qu'un troisième signal soit masqué par ceux de l'isomère majoritaire). Le carbène et le carbone du lien benzylidène sont observés, respectivement, à δ 198.9 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 18.0$ Hz) et à δ 69.8 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 20.1$ Hz). Les groupements CH_3 du fragment mésityl sont observés à δ 21.3 ppm pour la position *para*, à δ 19.3 et 17.8 ppm pour les positions *ortho*.

Ces données de RMN montrent que le ligand $^{\text{Ph,Mes}}\text{28}$ est bien coordonné sous forme chélatante dans les deux espèces les plus majoritaires mais elles ne permettent pas d'identifier de manière univoque leur stéréochimie. Toutefois, les valeurs relativement grandes d'une des constantes de couplage $^2J_{\text{PC}(\text{carbonyle})}$ (28.0 et 31.0 Hz) suggèrent toutefois que chacun des isomères majoritaires possèdent un ligand carbonyle *trans* au phosphore, ce qui permet simplement d'exclure *mer-50'*.

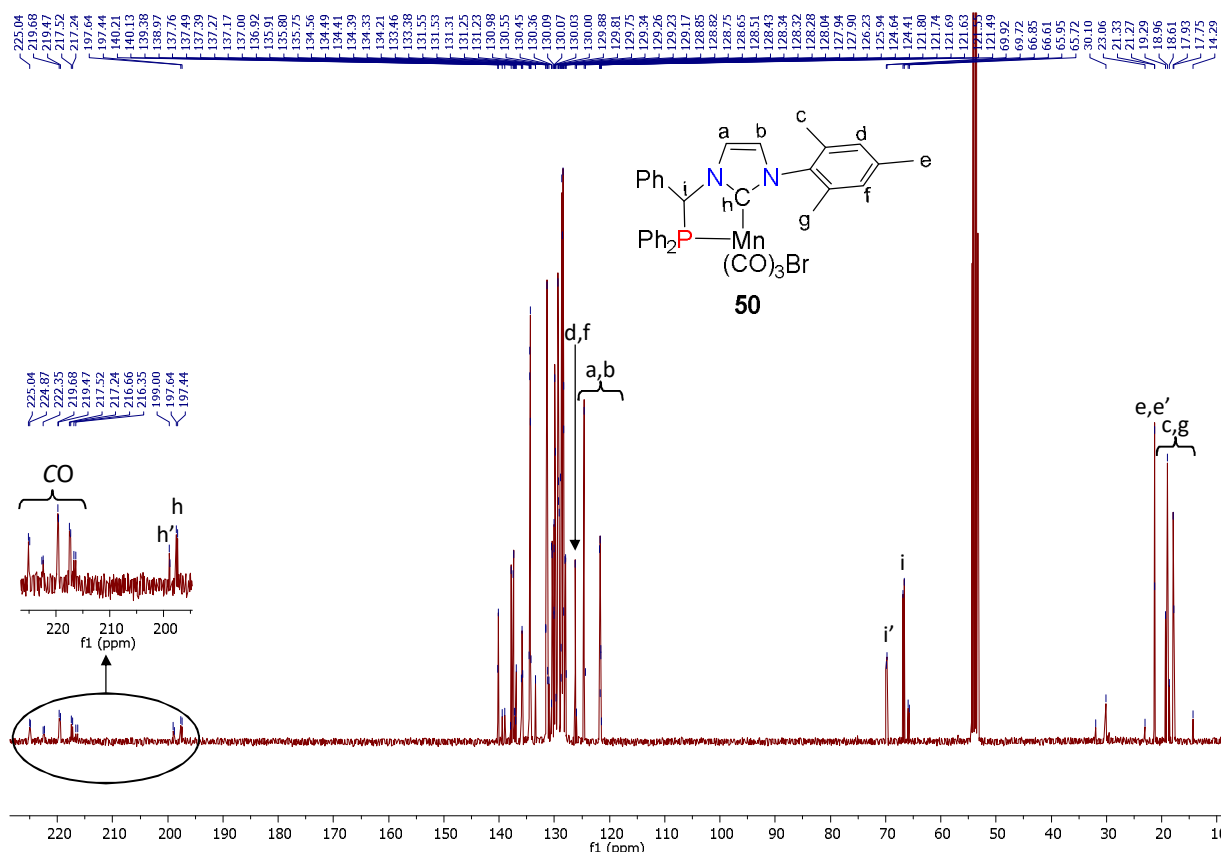


Figure 4.11. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}^{\text{Ph,Mes}}\text{28}) (**50**) (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz, t.a.) (les signaux x' correspondent au second isomère observable)$

Le spectre infrarouge en solution de **50** n'apporte pas plus d'éléments de réponse. Les quatre isomères étant tous de symétrie C_s , trois bandes de vibration ν_{CO} sont attendues pour chacun d'eux. En fait, le spectre IR en solution dans le toluène montre 4 bandes dans la zone $2100\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, ce qui implique qu'au moins deux espèces sont présentes (Figure 4.12), ce qui ne fait que confirmer les données obtenues en RMN.

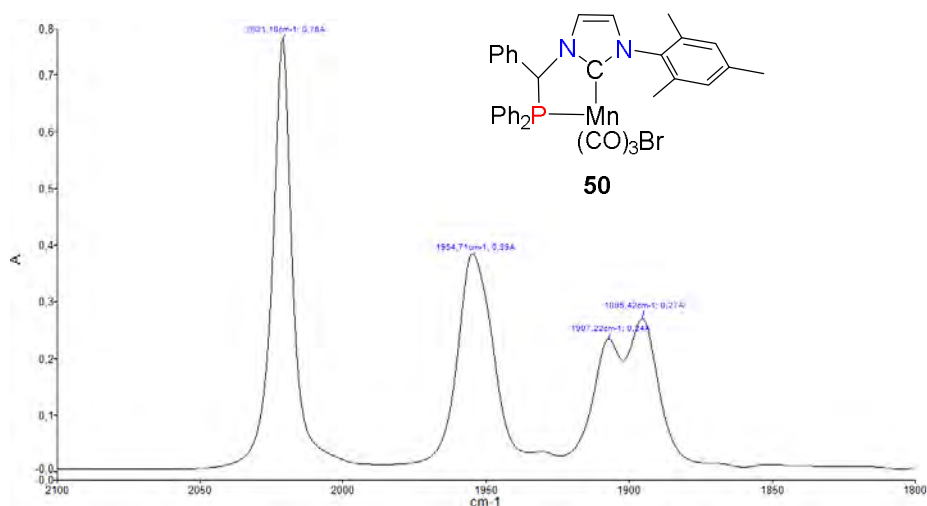


Figure 4.12. Spectre IR du complexe **50** réalisé en solution dans le toluène entre $1800\text{ et }2100\text{ cm}^{-1}$

Afin d'essayer de comprendre un peu mieux ce spectre IR, des calculs théoriques préliminaires ont été effectués dans l'équipe. Les géométries des quatre isomères de la Figure

4.9 ont été optimisées par DFT (programme : Gaussian 09 ; fonctionnelle : B3LYP ; base : 6-311G (Br, Mn, P, O, N, C, H)) et un calcul de fréquences a été effectué. Les résultats de ce calcul sont résumés dans le Tableau 4.3 tandis que les tracés superposés des spectres IR théoriques sont donnés dans la Figure 4.13. Il en ressort que la bande de vibration de plus basse fréquence (symétrique) se différencie nettement pour les isomères *fac* et *mer* ($\Delta\nu \approx 20 \text{ cm}^{-1}$), ce qui suggère que la bande qui apparaît à 1907 cm^{-1} dans le spectre expérimental est caractéristique des isomères *mer*, tandis que celle qui apparaît à 1895 cm^{-1} est caractéristique des isomères *fac*. Rapproché au spectre IR expérimental, nous serions donc en présence d'un mélange d'isomères *fac* et *mer* et à en croire les intensités relatives théoriques des bandes de vibrations ν_{CO} , les isomères *fac* seraient majoritaires en solution.

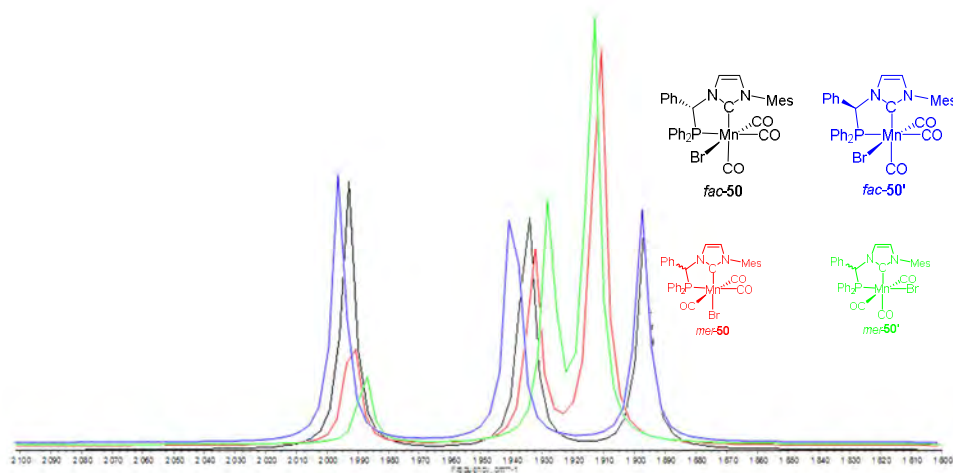


Figure 4.13. Spectres IR théorique des différents isomères du complexe **50** calculés par DFT (B3LYP, 6-311G (Br, Mn, P, O, N, C, H))

Isomère	$\nu_{\text{CO}1}$ (intensité relative)	$\nu_{\text{CO}2}$ (intensité relative)	$\nu_{\text{CO}3}$ (intensité relative)
<i>fac</i> -33	1993 (0,64)	1935 (0,63)	1897 (0,5)
<i>fac</i> -33'	1995 (0,64)	1938 (0,63)	1896 (0,5)
<i>mer</i> -33	1992 (0,28)	1933 (0,45)	1911 (1)
<i>mer</i> -33'	1989 (0,17)	1929 (0,5)	1914 (1)

Tableau 4.3. Valeurs théoriques des fréquences de vibration ν_{CO} (et leur intensité relative) pour chacun des isomères du complexe **50**

Des monocristaux du complexe **50** ayant permis une étude structurale par diffraction des rayons X ont finalement pu être obtenus dans un mélange toluène/hexane. Une vue en perspective du complexe est donnée dans la Figure 4.14. Une sélection de distances et d'angles interatomiques est donnée dans le Tableau 4.4.

Cette structure vient confirmer la formulation proposée. Il s'agit bien d'une espèce bromo tricarbonyle de Mn(I) dans laquelle le ligand Ph,Mes **28** est coordonné sous forme chélatante. Les trois ligands carbonyle sont en position faciale avec le ligand bromure venant compléter l'environnement octaédrique du métal. Sa structure correspond donc à l'isomère *fac*-**50** telle que représentée dans la Figure 4.14. Une recherche dans la base de donnée Cambridge Structural Database⁷ montre que les trois ligands carbonyl dans un complexe de

type $\text{MnX}(\text{CO})_3(\text{L}^\wedge\text{L}^\wedge)$, où $\text{L}^\wedge\text{L}^\wedge$ est un ligand chélatant, dont des ligands chélatants incorporant un carbène N-hétérocyclique,^{8–10} adoptent *systématiquement* une position faciale. Le complexe *fac*-**50**, à l'état solide, n'échappe donc pas à la règle.

Comme dans le complexe **[48]**BF₄, le métallacycle adopte une conformation demi-chaise où l'atome P1 est situé à 0.86 Å au-dessus du plan moyen formé des atomes Mn1, C1, N2 et C4 (déviations maximales par rapport au plan moyen de 0.028(5) Å pour C1). Cependant, le groupement phényl du lien benzylidène pointe ici du même côté que le groupement PPh₂, ces deux groupements s'éloignant le plus possible du ligand bromure.



Figure 4.14. Vue en perspective du complexe *fac*-MnBr(CO)₃(κ²P,C-Ph,Mes**28**) (**50**) (les ellipsoïdes thermiques sont montrées au niveau de probabilité de 30%).

Distance (Å)		Angle (°)	
Mn1-P1	2.306(3)	Br1-Mn1-P1	90.75(4)
Mn1-C1	2.043(5)	Br1-Mn1-C1	85.83(14)
Mn1-C5	1.837(6)	Br1-Mn1-C5	86.68(16)
Mn1-C6	1.796(5)	Br1-Mn1-C6	177.04(18)
Mn1-C7	1.818(6)	Br1-Mn1-C7	88.70(16)
Mn1-Br1	2.559(3)	P1-Mn1-C1	78.65(13)
O5-C5	1.140(7)	P1-Mn1-C5	174.97(17)
O6-C6	1.132(6)	P1-Mn1-C6	91.70(18)
O7-C7	1.146(6)	P1-Mn1-C7	97.40(17)
		C1-Mn1-C5	96.8(2)
		C1-Mn1-C6	96.3(2)
		C1-Mn1-C7	173.2(2)
		C5-Mn1-C6	91.0(2)
		C5-Mn1-C7	86.9(2)
		C6-Mn1-C7	89.3(2)

Tableau 4.4. Sélection de distances (Å) et angles (°) interatomiques pour le complexe *fac*-MnBr(CO)₃(κ²P,C-Ph,Mes**28**) (**50**)

Finalement, il est à noter que la mise en solution d'un échantillon de monocristaux semblables à celui utilisé pour l'étude par diffraction des rayons X a conduit à un mélange particulièrement enrichi en l'espèce caractérisée par un singulet à δ 93.8 ppm en RMN ³¹P{¹H}, déjà majoritaire après synthèse (Figure 4.15). On admettra que ce signal caractérise le

complexe dont on a établi la structure par diffraction des rayons X, et donc par élimination, que la seconde espèce majoritaire en solution est l'espèce *mer-50*.

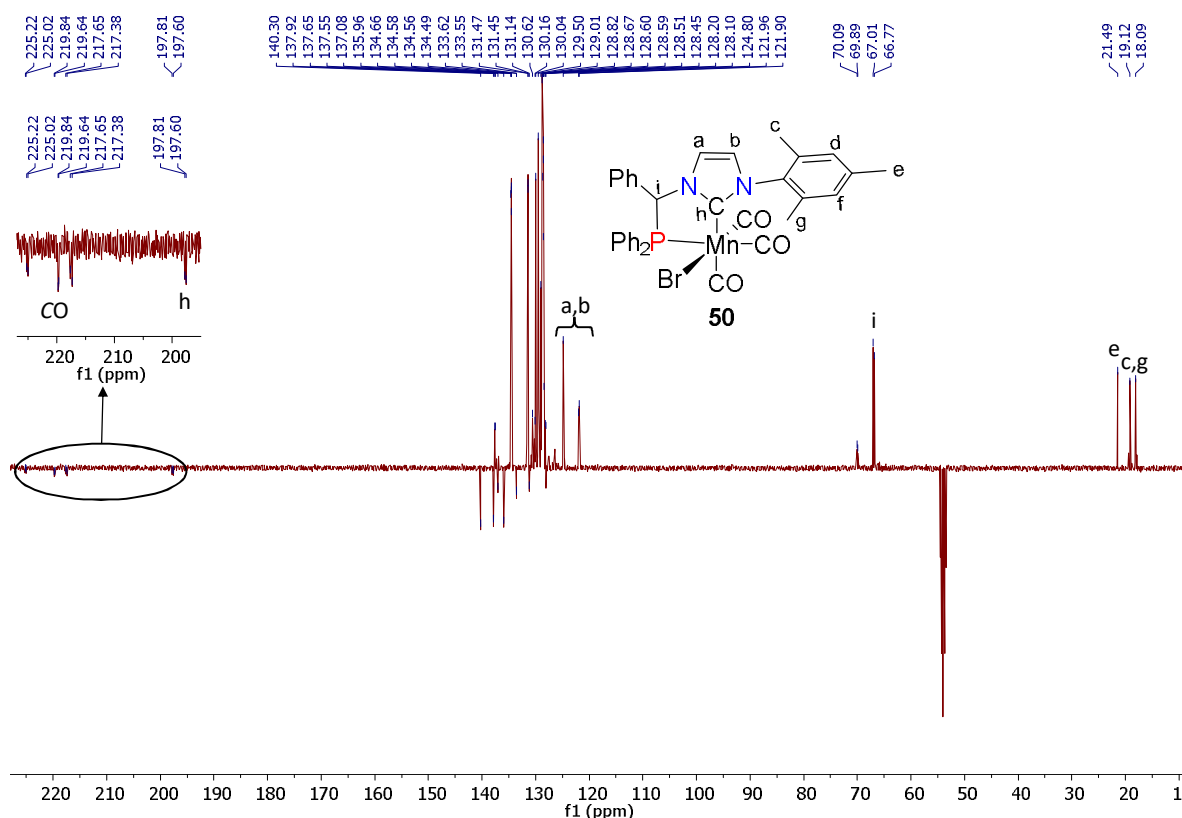


Figure 4.15. Spectre RMN JMOD $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe *fac*-MnBr(CO)₃($\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}\text{-Ph}_{\text{Mes}}$ **28**) (**50**) (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz, t.a.)

III. Evaluation des propriétés de coordination du ligand tridenté $\text{P}\hat{\text{C}}\text{N}^{\text{Ph39}}$

1) Synthèse et caractérisation du complexe de palladium(0) $\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}\text{-Ph39})$ (**51**)

Le complexe de palladium(0) $\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}\text{-Ph39})$ (**51**) a été synthétisé par ajout d'une solution du carbène Ph^{39} , généré extemporanément (Cf. Chapitre 3) par réaction de son précurseur $[\text{Ph}^{\text{39}}\text{-H}]\text{BF}_4$ avec du KHMDS dans le toluène à température ambiante, à une solution du précurseur $\text{Pd}_2(\mu\text{-}\eta^4\text{-dba})_3$ dans le toluène (Schéma 4.7).

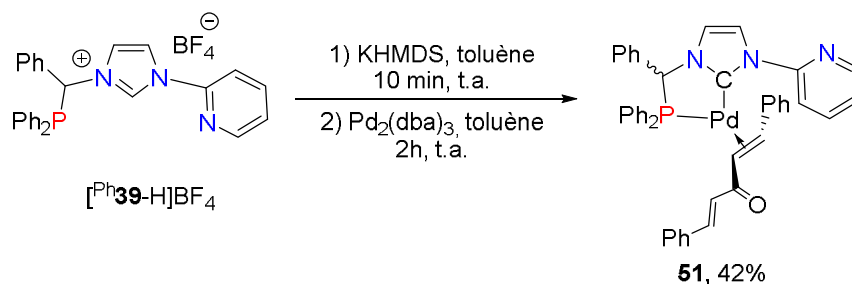


Schéma 4.7. Synthèse du complexe $\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}\text{-Ph39})$ (**51**)

Le complexe a été isolé par précipitation suite à l'ajout d'hexane au milieu réactionnel. C'est un complexe peu stable en solution et il n'a pu être purifié que par cristallisation fractionnée, toute tentative de purification par chromatographie sur colonne (silice ou alumine) ayant conduit à sa décomposition complète.

Le complexe a tout de même pu être caractérisé en spectroscopie RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H , par spectroscopie de masse, et par diffraction des rayons X sur monocristal.

L'analyse des spectres RMN montre que le complexe **51** est obtenu sous la forme équimolaire de deux diastéréoisomères. En RMN ^1H , les protons de la position benzylique, en particulier, conduisent à deux doublets à δ 5.70 (d) et 5.66 (d) ppm pour l'un et l'autre des diastéréoisomères avec une même constante de couplage avec l'atome de phosphore ($^2J_{\text{PH}} = 7.9$ Hz) (Figure 4.16). Des signaux relatifs à la partie oléfine du ligand dibenzylidèneacétone (dba) sont observés à δ 9.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz), 9.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz), 6.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz), 6.22 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz) et 5.24 ppm (t, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $J_{\text{PH}} = 10.3$ Hz). Les protons du squelette arrière de l'imidazolylidène forment des singulets larges à δ 8.17 et 7.60 ppm.

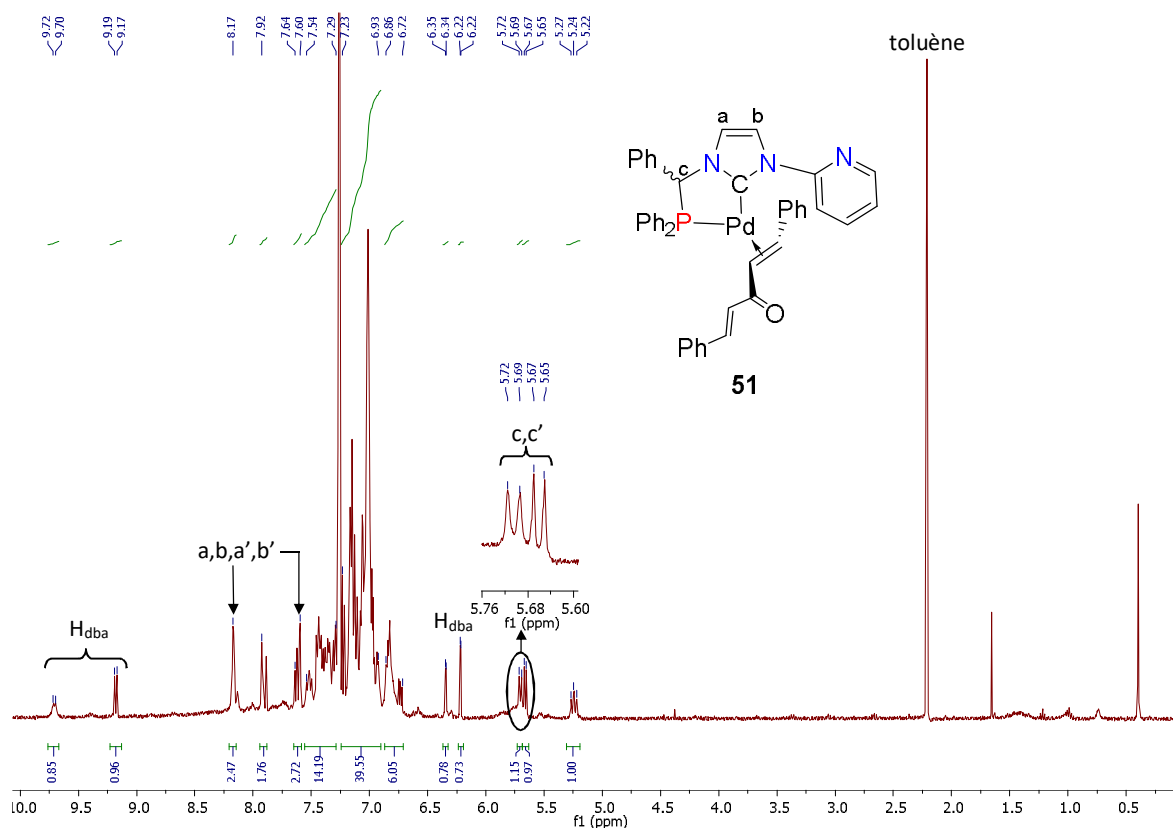


Figure 4.16. Spectre RMN ^1H du complexe $\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\kappa^2\text{-P,C}^{\text{Ph}}\text{39})$ (**51**) (CDCl_3 , 400.1 MHz, t.a.) (les signaux x' correspondent au second isomère observable)

Des monocristaux d'un des isomères du complexe **51** convenants à une étude structurale par diffraction des rayons X ont pu être obtenus dans une solution très concentrée dans le toluène à température ambiante. Une vue en perspective du complexe est donnée dans la Figure 4.17. Une sélection de distances et d'angles interatomiques est donnée dans le Tableau 4.5.

Le complexe cristallise avec deux motifs indépendants par maille (et deux molécules de toluène) qui ne présentent entre eux aucune différences géométriques significatives. Cette étude a permis de mettre en évidence la coordination simplement chélate $\kappa^2\text{-P,C}$ du ligand $^{\text{Ph}}\text{39}$ dans ce complexe, la pyridine pendante n'étant pas coordonnée au métal. Le palladium possède une géométrie de coordination trigonale très distordue, les angles de morsure du ligand $^{\text{Ph}}\text{39}$ sous sa forme chélate $\kappa^2\text{-P,C}$ étant de $81.89(16)^\circ$ et $80.38(16)^\circ$ pour chacune des deux molécules indépendantes.

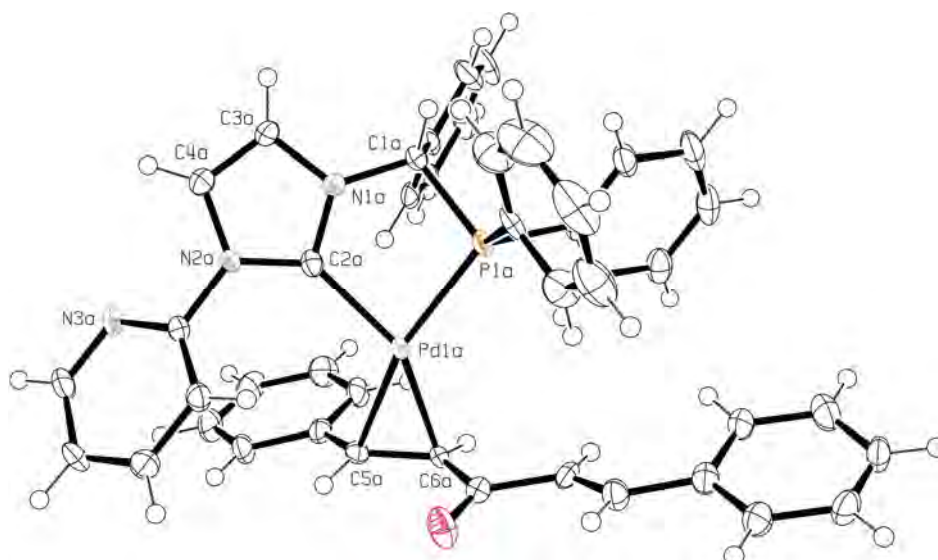


Figure 4.17. Vue en perspective du complexe $\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}\text{-Ph39})$ (**51**) (les ellipsoïdes thermiques sont montrées au niveau de probabilité de 30%)

Distance (Å)		Angle (°)	
C2a-Pd1a	2.067(6)	C2a-Pd1a-C5a	112.8(2)
C5a-Pd1a	2.150(5)	C2a-Pd1a-C6a	151.0(2)
C6a-Pd1a	2.127(6)	C2a-Pd1a-P1a	81.89(16)
Pd1a-P1a	2.2828(14)	C5a-Pd1a-C6a	38.6(2)
		C5a-Pd1a-P1a	161.78(15)
		C6a-Pd1a-P1a	125.26(15)
C2b-Pd1b	2.063(5)	C2b-Pd1b-C5b	112.4(2)
C5b-Pd1b	2.136(6)	C2b-Pd1b-C6b	151.3(2)
C6b-Pd1b	2.117(6)	C2b-Pd1b-P1b	80.38(16)
Pd1b-P1b	2.2892(15)	C5b-Pd1b-C6b	39.0(2)
		C5b-Pd1b-P1b	165.36(17)
		C6b-Pd1b-P1b	127.54(16)

Tableau 4.5. Sélection de distances (Å) et angles (°) interatomiques pour le complexe $\text{Pd}(\eta^2\text{-dba})(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}\text{-Ph39})$ (**51**)

Ce complexe est le premier complexe de palladium(0) à ligand phosphine-NHC possédant un seul atome de carbone entre l'atome de phosphore et l'hétérocycle mais il existe des complexes de palladium(0) à ligand $[\text{NHC}]\text{-C}_n\text{-[P]}$ avec $n = 0,^{11} 2^{12}$ ou 3^{12} dans le lien (Figure 4.18). La longueur de la liaison Pd-C(NHC) dans le complexe **51** (2.067(6) Å) se situe dans la même gamme de longueur que pour les complexes possédant un bras à 2 ou 3 atomes de carbone (2.0450(19) Å pour **B** et 2.071(3) Å pour **C**), cette distance étant légèrement plus longue pour le complexe **A** (2.112(2) Å). Le même constat peut être fait pour la liaison Pd-P (2.2727(8)-2.2897(6) Å pour **B** et **C** vs. 2.3261(6) Å pour **A**) alors que cette distance vaut 2.2828(14) Å pour le complexe **51**. Pour les complexes **B** et **C**, le centre métallique possède une géométrie plane trigonale toujours distordue avec des angles de morsure forcément plus grand, 92.06(6)° et 99.5(3)°, respectivement.

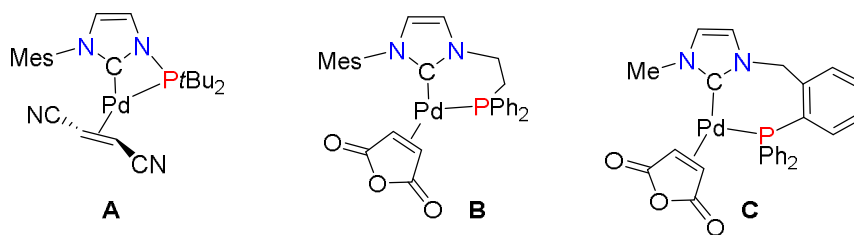


Figure 4.18. Exemples bibliographiques de complexes de palladium(0) à ligand phosphine-NHC

2) Synthèse et caractérisation des complexes de palladium(II) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}\text{-}^{\text{Ph}}\mathbf{39})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{52}]\text{BF}_4$) et $[\text{PdCl}(\kappa^3\text{P}, \hat{\text{C}}, \text{N-}^{\text{Ph}}\mathbf{39})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{53}]\text{BF}_4$)

La réaction du complexe $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ avec le sel d'imidazolium $[\text{Ph}\mathbf{39}\text{-H}]\text{BF}_4$ en présence de K_2CO_3 conduit au complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}\text{-}^{\text{Ph}}\mathbf{39})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{52}]\text{BF}_4$), isolé avec un rendement de 54% (Schéma 4.8).

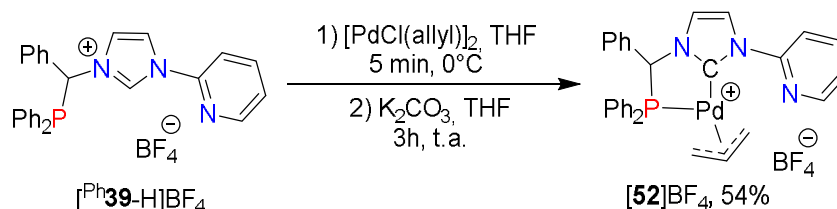


Schéma 4.8. Synthèse du complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}\text{-}^{\text{Ph}}\mathbf{39})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{52}]\text{BF}_4$)

Le complexe $[\mathbf{52}]\text{BF}_4$ a été caractérisé par RMN multi-noyaux et spectroscopie de masse. Le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ met en évidence un singulet à δ 60.6 ppm, très proche des signaux obtenus avec le complexe parent $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}\text{-}^{\text{Ph}, \text{Mes}}\mathbf{28})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{48}]\text{BF}_4$ (deux isomères, δ 62.1 et 61.5 ppm). Les signaux des protons dans le spectre RMN ^1H sont relativement larges, ce qui peut dénoter une certaine fluxionalité de la molécule, mais on peut toutefois clairement distinguer les signaux du ligand allyl à δ 5.42 (m) ppm pour le CH, à δ 3.68 (m), 3.07 (m) et 1.73 (m) ppm pour les CH_2 . Le proton de la position benzylique conduit à un singulet large à δ 6.94 ppm. Le doublet à δ 8.65 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz) est attribué au proton de la position 5 de la pyridine, généralement plus déblindé que les autres (Figure 4.19). Les autres signaux de la pyridine se situent à δ 8.08 et 7.95 ppm, les protons de l'imidazolidène se retrouvent dans un singulet large à δ 7.71 ppm.

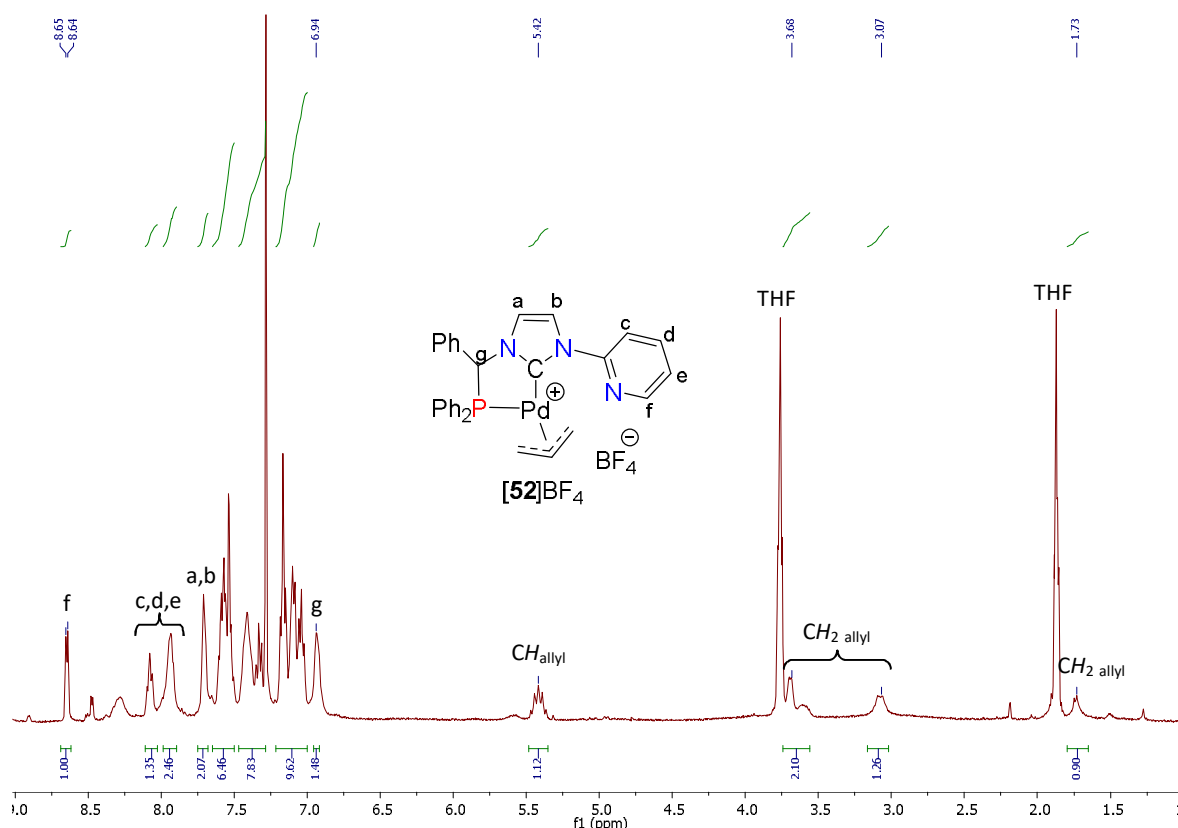


Figure 4.19. Spectre RMN ^1H du complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2\text{P,C}^{\text{Ph}}\text{39})]\text{BF}_4$ ($[\text{52}]\text{BF}_4$) (CDCl_3 , 400.1 MHz, t.a.)

Le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ fait clairement apparaître un doublet à δ 177.3 ppm (d, $^2J_{\text{CP}} = 19.7$ Hz) caractéristique de l'atome de carbone carbénique et un doublet à δ 66.3 ppm (d, $^1J_{\text{CP}} = 34.3$ Hz) pour l'atome de carbone du groupement benzylidène (Figure 4.20). Les signaux des CH de la pyridine sont observés à δ 149.2 ppm pour la position 5, et à δ 140.5, 139.4 et 114.3 ppm pour les autres positions, l'imidazolylidène est représenté par deux singulets à δ 122.3 et 121.7 ppm et le ligand allyl par des signaux à δ 120.7 ppm pour le CH, et à δ 70.5 et 62.6 ppm pour les CH_2 . On peut aussi attribuer les signaux des carbones quaternaires du complexe, celui de la pyridine se situe à 152.2 ppm, celui du phényl du bras du ligand se trouve à 135.5 ppm et les carbones *ipso* des phényl du fragment phosphine à 129.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz) et 129.2 ppm (d, $^1J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz). Les autres signaux, qui sont compris entre 134.3 et 123.6 ppm, correspondent aux fragments CH des groupements phényl.

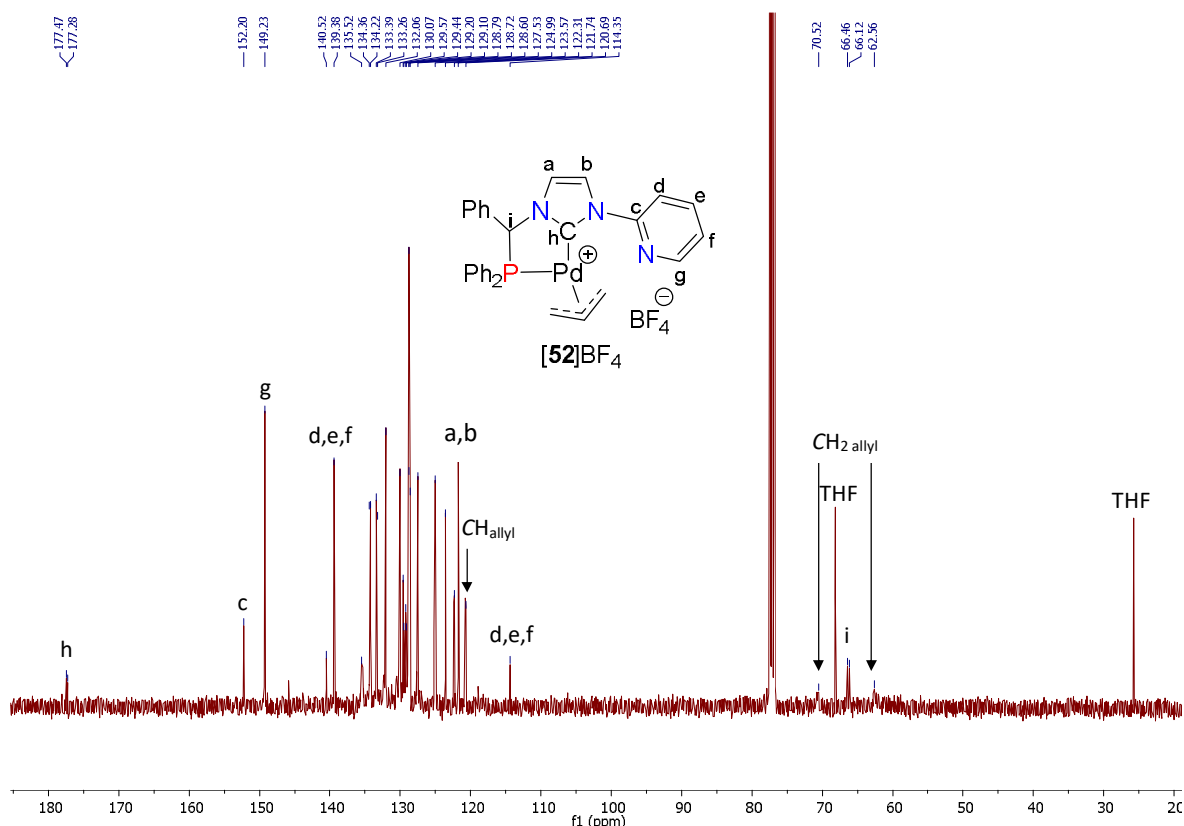


Figure 4.20. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2\text{P},\hat{\text{C}}\text{-Ph}\mathbf{39})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{52}]\text{BF}_4$) (CDCl_3 , 100.6 MHz, t.a.)

Le déplacement du ligand allyl dans $[\mathbf{52}]\text{BF}_4$ se fait classiquement par ajout, à basse température, d'acide chlorhydrique (4M dans le dioxane) à une solution du complexe dans l'acétonitrile et conduit à un nouveau complexe répondant à la formule $[\text{PdCl}(\kappa^3\text{P},\hat{\text{C}},\text{N-Ph}\mathbf{39})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{53}]\text{BF}_4$) (Schéma 4.9).

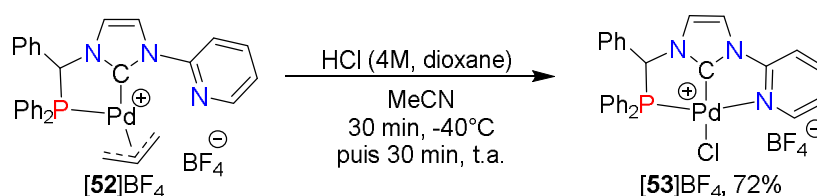


Schéma 4.9. Synthèse du complexe $[\text{PdCl}(\kappa^3\text{-P},\hat{\text{C}},\text{N-Ph}\mathbf{39})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{53}]\text{BF}_4$)

Ce nouveau complexe a été isolé sous la forme d'une poudre microcristalline grise avec un rendement de 72%. Il a été entièrement caractérisé par RMN multi-noyaux, par spectroscopie de masse et par diffraction des rayons X sur monocristaux.

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ met en évidence un singulet à δ 66.8 ppm, dans une zone proche de celle où était observée le noyau phosphore dans l'antécédent $[\mathbf{52}]\text{BF}_4$ (δ 60.6 ppm). Dans le spectre RMN ^1H , les signaux concentrés dans les bas champs, δ 6.92-8.82 ppm, sont peu résolus et peu informatifs si ce n'est le signal à plus bas champ, δ 8.82 ppm qui pourrait être attribué au proton 5- CH_{Py} du groupement pyridyl maintenant coordonné au métal.

Le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ met toujours en évidence un doublet à très bas champs pour l'atome de carbone carbénique, δ 167.9 ppm (d , $^2J_{\text{CP}} = 7.2$ Hz) et un doublet à δ 71.1 ppm (d , $^1J_{\text{CP}} = 40.6$ Hz) pour l'atome de carbone du lien benzylidène (Figure 4.21). Les carbones CH du squelette arrière de l'imidazole sont observés à δ 124.7 et 120.7 ppm, ceux de la pyridine à 148.9 ppm pour la position 5, à δ 144.4, 122.8 et 114.0 pour les positions 2 à 4. Le carbone *ipso* de la pyridine se situe à δ 152.1 ppm, les signaux des carbones quaternaires des groupements phényl de bras benzylidène et PPh_2 se trouvent à δ 131.8 (s) ppm, et δ 125.3 (d , $^1J_{\text{CP}} = 51.3$ Hz) et 124.2 ppm (d , $^1J_{\text{CP}} = 51.3$ Hz), respectivement.

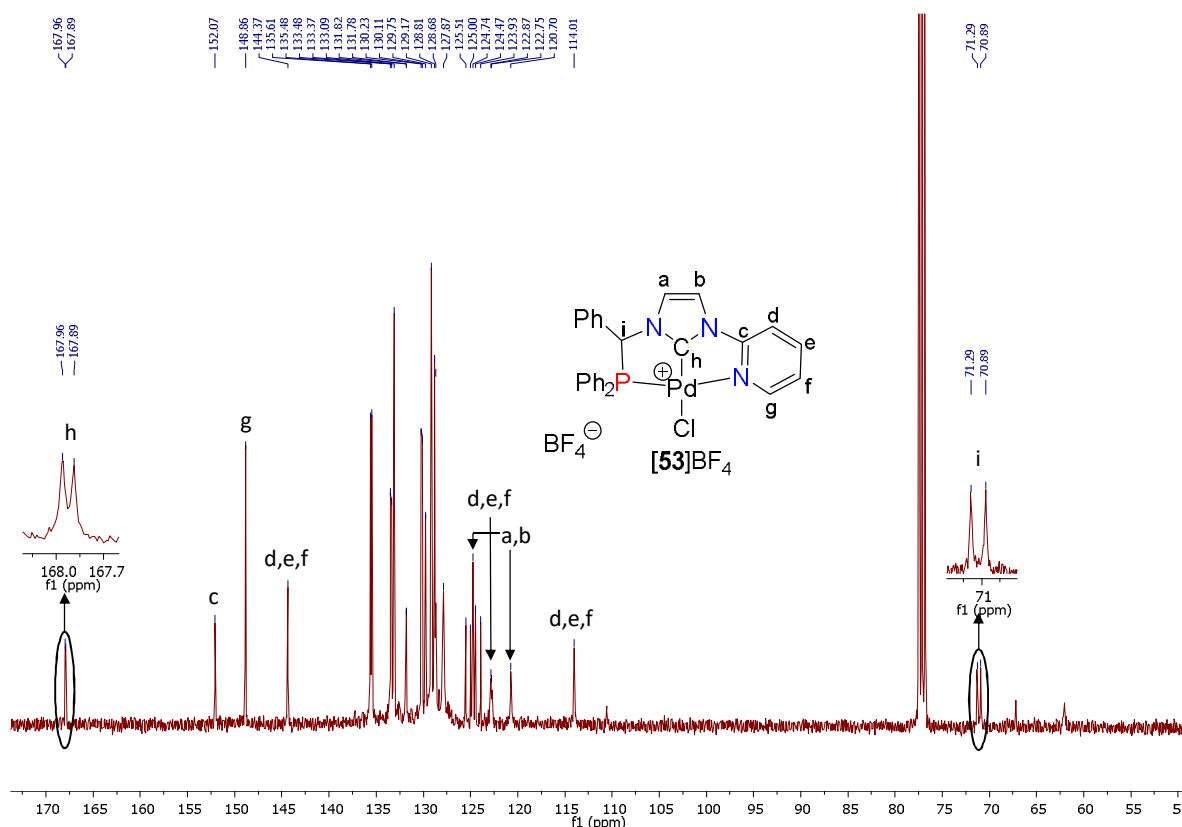


Figure 4.21. Spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe $[\text{PdCl}(\kappa^3\text{-P}, \hat{\text{C}}, \text{N}-\text{Ph}\mathbf{39})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{53}]\text{BF}_4$) (CDCl_3 , 100.6 MHz, t.a.)

La structure du complexe $[\mathbf{53}]\text{BF}_4$ a été complètement élucidée suite à l'étude par diffraction des rayons X d'un monocristal obtenu par cristallisation dans un mélange MeCN/toluène. Une vue en perspective du complexe est donnée dans la Figure 4.22 tandis qu'une sélection de distances et d'angles interatomiques est donnée dans le Tableau 4.6.

Le complexe $[\mathbf{53}]\text{BF}_4$ est donc un complexe de Pd(II) dans lequel le ligand $\text{Ph}\mathbf{39}$ est coordonné dans un mode tridentate $\kappa^3\text{P}, \hat{\text{C}}, \text{N}$ par l'intermédiaire de l'atome de phosphore P1, du carbone C1 et de l'azote N3 du substituant pyridyl. Il adopte une position méridionale favorisée par l'environnement plan carré "naturel" du Pd(II), ici complété par un ligand chlorure. La planéité du complexe dans l'environnement proche du métal est d'ailleurs remarquable, Cl1, Pd1, P1, C4, les cinq atomes "lourds" du fragment imidazolylidène, C5 et N3 étant coplanaires avec un déviation maximale par rapport au plan moyen de 0.061(5) Å pour Cl1.

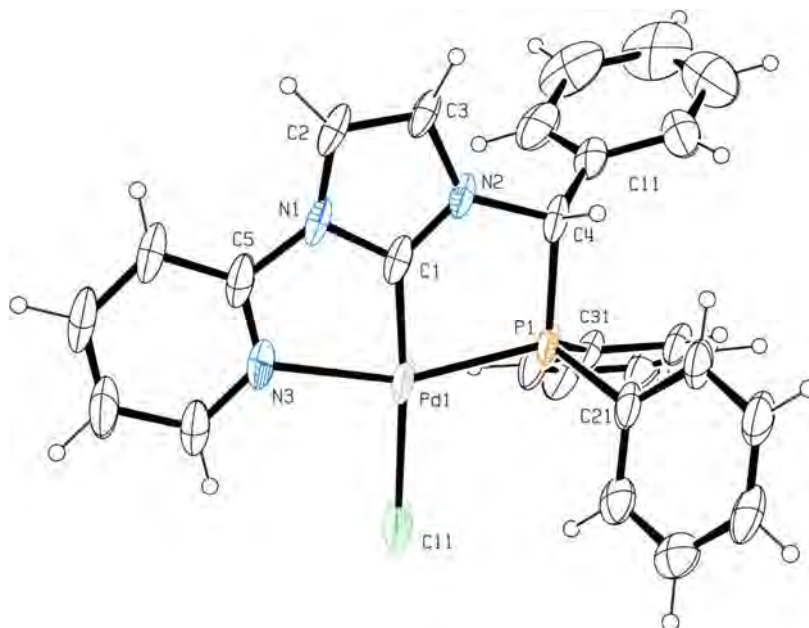


Figure 4.22 : Vue en perspective de la partie cationique du complexe $[\text{PdCl}(\kappa^3\text{-P},\hat{\text{C}},\text{N-Ph39})]\text{BF}_4$ (**[53]** BF_4) (les ellipsoïdes thermiques sont montrées au niveau de probabilité de 30%)

Distance (Å)		Angle (°)	
C1-N1	1.355(11)	C1-Pd1-N3	77.1(4)
C1-N2	1.325(13)	C1-Pd1-P1	80.2(3)
C1-Pd1	1.883(11)	C1-Pd1-Cl1	175.4(3)
C2-C3	1.339(12)	N3-Pd1-Cl1	99.2(3)
C2-N1	1.384(15)	N3-Pd1-P1	157.1(3)
C3-N2	1.390(13)	Cl1-Pd1-P1	103.66(15)
C4-N2	1.471(11)		
C4-P1	1.923(10)		
N3-Pd1	2.163(10)		
Cl1-Pd1	2.324(5)		
P1-Pd1	2.236(3)		

Tableau 4.6. Sélection de distances (Å) et angles (°) interatomiques pour le complexe $[\text{PdCl}(\kappa^3\text{-P},\hat{\text{C}},\text{N-Ph39})]\text{BF}_4$ (**[53]** BF_4)

Ce complexe est le premier complexe à ligand de type pince à cœur NHC dissymétrique PĈN (nous en verrons d'autres par la suite). Il est néanmoins à rapprocher du complexe **D** (Figure 4.23)¹³ décrit récemment par Rieger et coll. et qui comporte également un ligand de type pince à cœur NHC, symétrique dans ce cas, mais également aux complexes **E** et **F** à ligands de type $[\text{P}]\text{-C}_2\text{-}[\text{NHC}]\text{-C}_2\text{-}[\text{P}]$.^{14,15} Les distances Pd-Cl, Pd-carbène et Pd-phosphine sont d'ailleurs tout à fait comparables (Tableau 4.7).

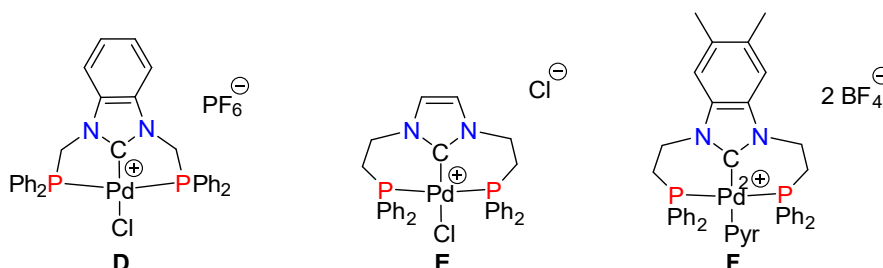


Figure 4.23. Complexe de palladium(II) à ligand de type pince phosphine-NHC-phosphine¹³⁻¹⁵

liaison	[53]BF ₄	D	E	F
Pd-Cl (Å)	2.324(5)	2.3381(5)	2.333(2)	-
Pd-C _{carbène} (Å)	1.883(11)	1.9356(17)	1.983(7)	1.974(5)
Pd-P (Å)	2.236(3)	2.2924(5)-2.3098(5)	2.3248(19)-2.297(2)	2.3330(12)-2.3056(13)

Tableau 4.7. Comparaison des longueurs de liaison caractéristiques entre les complexes [53]BF₄, D, E et F

3) Synthèse et caractérisation des complexes de rhodium(I) [Rh(η^4 -COD)Cl(κ^1P -(^{Ph}39-H)]BF₄ ([54]BF₄) et RhCl(κ^3P , \hat{C} , N -^{Ph}39) (55) et de rhodium(III) RhI₃(κ^3P , \hat{C} , N -^{Ph}39) (57)

Les premières tentatives de coordination du ligand ^{Ph}39 au rhodium(I) ont consisté à faire réagir directement le ligand, préparé *ex situ*, et le précurseur classique [Rh(COD)Cl]₂. Cette procédure n'a toutefois conduit qu'à un mélange de complexes difficile à analyser, quelles qu'aient été les conditions de réaction, THF ou toluène, température ambiante ou – 80°C. Une méthode alternative en deux étapes a alors été envisagée.

Le pré-ligand [^{Ph}39-H]BF₄ a donc tout d'abord été opposé à [Rh(COD)Cl]₂ dans le THF à température ambiante, ce qui a conduit de manière sélective au complexe de phosphine [Rh(η^4 -COD)(κ^1P -(^{Ph}39-H)]BF₄, [54]BF₄, dans lequel le ligand ^{Ph}39-H⁺ est coordonné uniquement par l'atome du phosphore (Schéma 4.10).

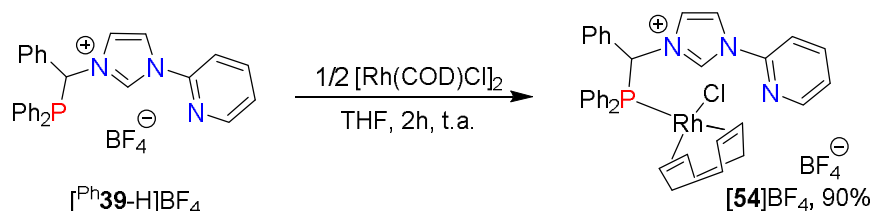


Schéma 4.10. Synthèse du complexe [Rh(η^4 -COD)Cl(κ^1P -(^{Ph}39-H)]BF₄ ([54]BF₄)

Ce complexe a été isolé avec un rendement de 90% et a été complètement caractérisé par spectroscopie RMN et par diffraction des rayons X sur monocristaux.

La RMN ³¹P{¹H}, avec un doublet à δ 35.4 ppm (d, ¹J_{RhP} = 157.3 Hz), met clairement en évidence la coordination de [^{Ph}39-H]BF₄ au rhodium par la fonction phosphine, tandis que le spectre RMN ¹H montre, avec un singulet à δ 10.06 ppm, la persistance du groupement imidazolium (Figure 4.24). Les autres signaux de l'imidazolium apparaissent à δ 8.27 (s) ppm et 7.82 (s) ppm. Les groupements CH et CH₂ du ligand cyclooctadiène sont tous différenciés à cause de la présence du carbone stéréogénique du lien benzylidène.

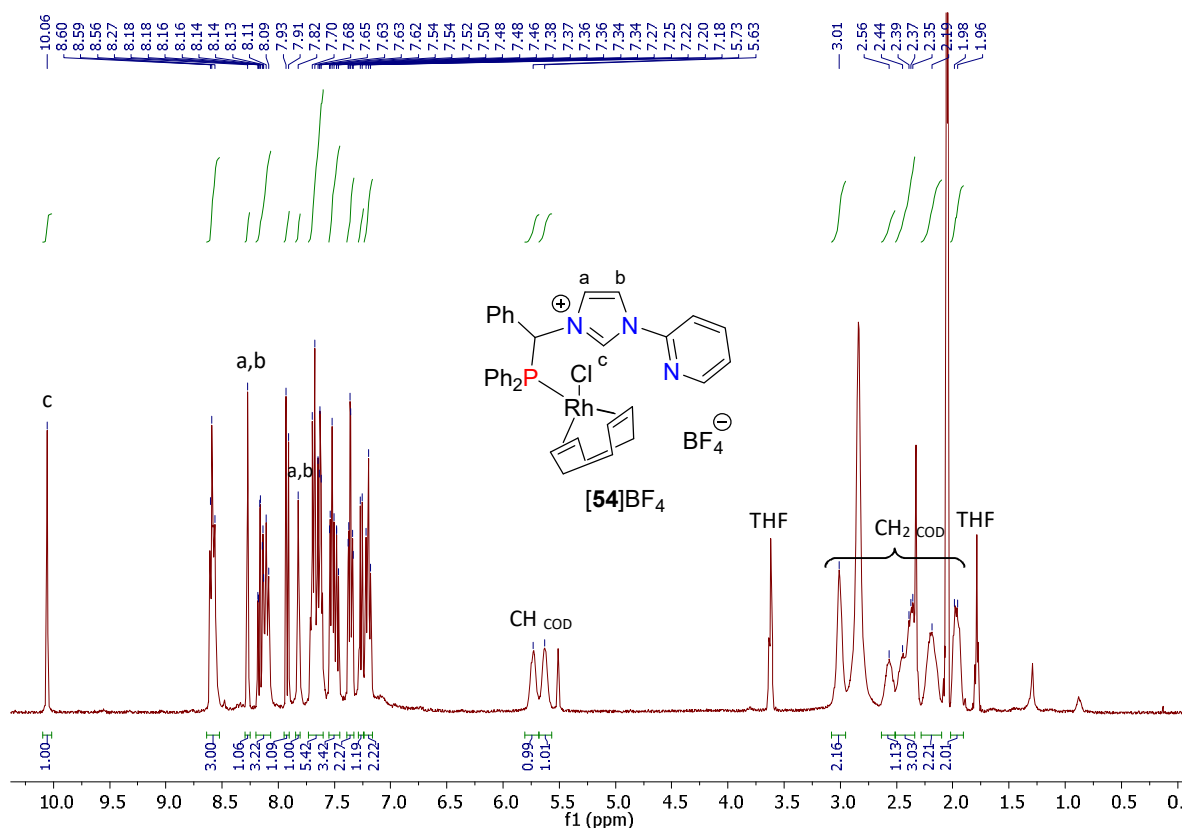


Figure 4.24. Spectre RMN ^1H du complexe $[\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})\text{Cl}(\kappa^1\text{P-Ph39-H})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{54}]\text{BF}_4$) ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 400.1 MHz, t.a.)

Le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ corrobore la présence du noyau imidazolium avec trois singulets larges à δ 108.1, 125.2 et 124.6 ppm pour les atomes C2, C4 et C5. On retrouve également, en particulier, le doublet caractéristique de l'atome de carbone du lien benzylidène dans le ligand à δ 65.1 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 14.8$ Hz). Les signaux de la pyridine sont observés à δ 150.3 ppm pour la position 5, à δ 141.3, 126.4 et 115.2 ppm pour les positions 2 à 4. On observe également les carbones quaternaires à δ 147.2 ppm pour celui de la pyridine, à δ 141.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz) ppm, δ 136.8 et δ 134.4 ppm pour les C_{ipso} des groupements phényle. Les signaux du cyclooctadiène forment un multiplet large entre δ 74.2 et 73.6 ppm pour les CH et des singulets larges à δ 33.4 et 33.2 ppm pour les CH_2 .

La structure du complexe $[\mathbf{54}]\text{BF}_4$ à l'état solide a été définitivement établie par diffraction des rayons X d'un monocristal obtenu par recristallisation dans un mélange dichlorométhane/diéthyl éther. Une vue en perspective du complexe $[\mathbf{54}]\text{BF}_4$ est donnée dans la Figure 4.25. Une sélection de distances et d'angles interatomiques est donnée dans le Tableau 4.8.

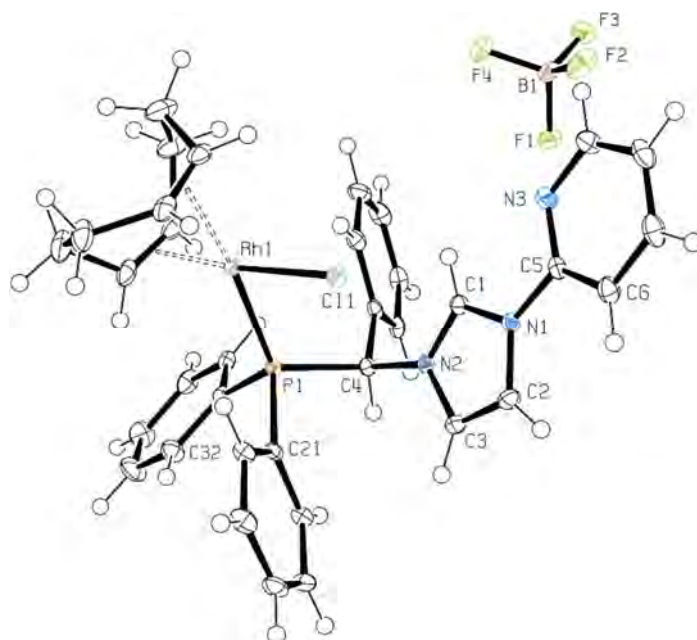


Figure 4.25. Vue en perspective de la partie cationique du complexe $[\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})\text{Cl}(\kappa^1\text{P-Ph39-H})]\text{BF}_4$ (**[54]** BF_4) (les ellipsoïdes thermiques sont montrées au niveau de probabilité de 30%)

Distance (Å)		Angle (°)	
C1-N1	1.3325(19)	Cl1-Rh1-P1	91.00(2)
C1-N2	1.325(2)	C4-P1-Rh1	118.78(5)
C2-N1	1.388(2)		
C2-C3	1.348(2)		
C3-N2	1.387(2)		
C4-N2	1.4841(19)		
C4-P1	1.8975(15)		
Cl1-Rh1	2.3755(4)		
C41-Rh1	2.2166(17)		
C44-Rh1	2.1366(17)		
C45-Rh1	2.1140(16)		
C48-Rh1	2.2404(19)		
P1-Rh1	2.2868(5)		

Tableau 4.8. Sélection de distances (Å) et angles (°) interatomiques pour le complexe $[\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})\text{Cl}(\kappa^1\text{P-Ph39-H})]\text{BF}_4$ (**[54]** BF_4)

Cette étude structurale confirme le mode de coordination monodente $\kappa^1\text{P}$ du ligand $\text{Ph}^3\text{39-H}^+$ dans **[54]** BF_4 . L'environnement du métal, plan carré, est tout à fait classique d'un complexe de type $\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})\text{Cl}(\kappa^1\text{P-}[\text{P}])$.¹⁶ Le groupement imidazolium pendant est caractérisé par des liaisons N1-C1(H) et N2-C1(H) relativement courtes, 1.3325(19) Å et 1.325(2) Å, bien plus courtes qu'elles ne le seraient dans un éventuel imidazolylidène (1.365(4) Å et 1.372(4) Å), par exemple, pour les deux liaisons carbone-azote dans le 1,3-bis(2,4,6-mésityl)imidazol-2-ylidène (IMes).¹⁷

L'addition d'un équivalent de KHMDS à une solution du complexe **[54]** BF_4 dans le THF à -80°C conduit à une solution rouge-orange depuis laquelle un précipité orange se forme graduellement. Ce précipité s'est avéré relativement insoluble dans les solvants usuels et peu

stable. Il a pu toutefois être identifié par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H comme étant le complexe $\text{RhCl}(\kappa^3\text{P},\hat{\text{C}},\text{N}-\text{Ph}\mathbf{39})$ (**55**) (Schéma 4.11).

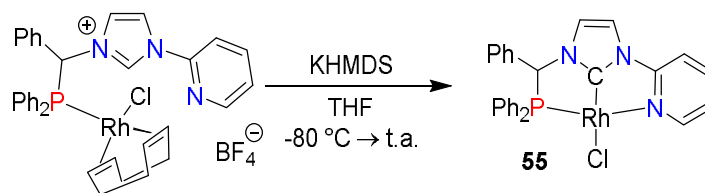


Schéma 4.11. Synthèse du complexe $\text{RhCl}(\kappa^3\text{P},\hat{\text{C}},\text{N}-\text{Ph}\mathbf{39})$ (**55**)

En effet, le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre le déplacement du doublet vers les bas champs (δ 86.7 ppm pour **55** vs. δ 33.3 ppm pour son antécédent [**54**] BF_4), ce qui correspond à la zone adéquate pour les ligands chélatants $\kappa^2\text{C},\text{P}$ lié au rhodium(I). De plus, dans le spectre RMN ^1H , on observe la disparition du signal caractéristique du proton de l'imidazolium (à δ 10.06 ppm dans l'antécédent [**54**] BF_4) et la présence de signaux de cyclooctadiène libre. De plus, le déblindage du proton en position 5 de la pyridine (δ 9.38 ppm pour **55** vs. δ 8.44 ppm pour son antécédent [**54**] BF_4) est caractéristique de la coordination de l'azote de la pyridine au rhodium (Figure 4.26). Les autres protons de la pyridine se trouvent à δ 8.20 et 6.78 ppm. Les signaux à δ 8.03 et 7.59 ppm correspondent au CH du squelette arrière de l'imidazole.

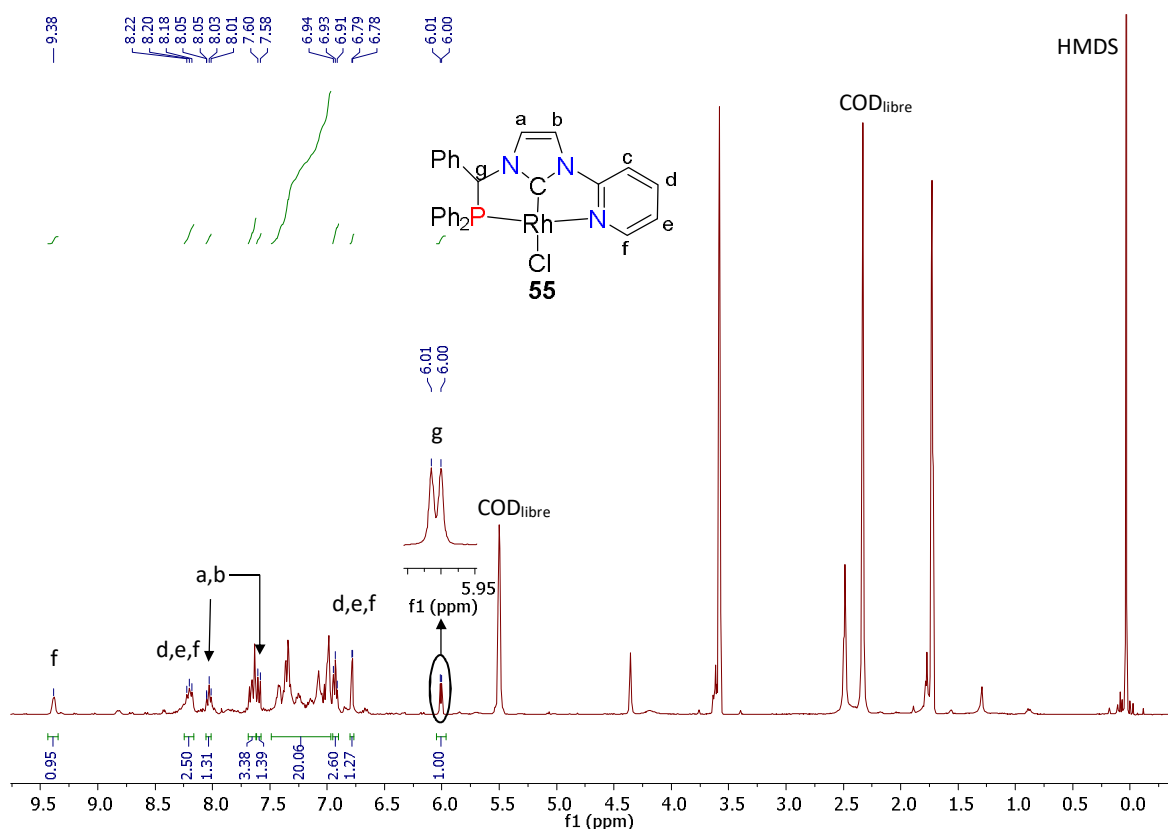


Figure 4.26. Spectre RMN ^1H du complexe $\text{RhCl}(\kappa^3\text{P},\hat{\text{C}},\text{N}-\text{Ph}\mathbf{39})$ (**55**) ($\text{THF}-d_8$, 400.1 MHz, t.a.)

Dans leur ensemble, ces données suggéraient donc que le ligand $\text{Ph}\mathbf{39}$ dans **55** était coordonné sous forme pince. N'ayant cependant pas pu caractériser davantage ce complexe,

par RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ notamment à cause de son instabilité, nous avons entrepris de l'oxyder pour former un complexe de rhodium(III), *a priori* plus stable.

Ceci a été effectué par ajout de diiode à une solution de complexe **55** fraîchement préparée, à basse température, dans le THF. Le suivi par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre, avec un seul doublet à δ 69.9 ppm ($^1J_{\text{RhP}} = 128.9$ Hz), que la réaction est quantitative et sélective. Ce complexe, supposé être $\text{RhCl}_2(\kappa^3\text{P}, \hat{\text{C}}, \text{N}-\text{Ph}39)$ (**56**), n'a cependant pas été isolé. Anticipant d'éventuels problèmes d'échange partiel Cl/I lors de la purification, le complexe a été traité avec un excès de KI à température ambiante. Après ce traitement, le complexe **57**, identifié par la suite comme étant le complexe $\text{RhI}_3(\kappa^3\text{P}, \hat{\text{C}}, \text{N}-\text{Ph}39)$, a été isolé sous forme de poudre microcristalline rouge avec un rendement global de 74% (Schéma 4.12).

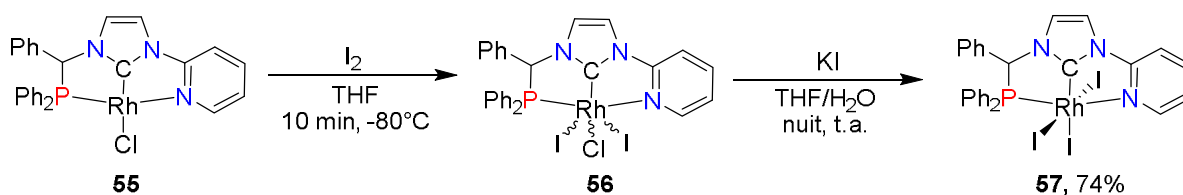
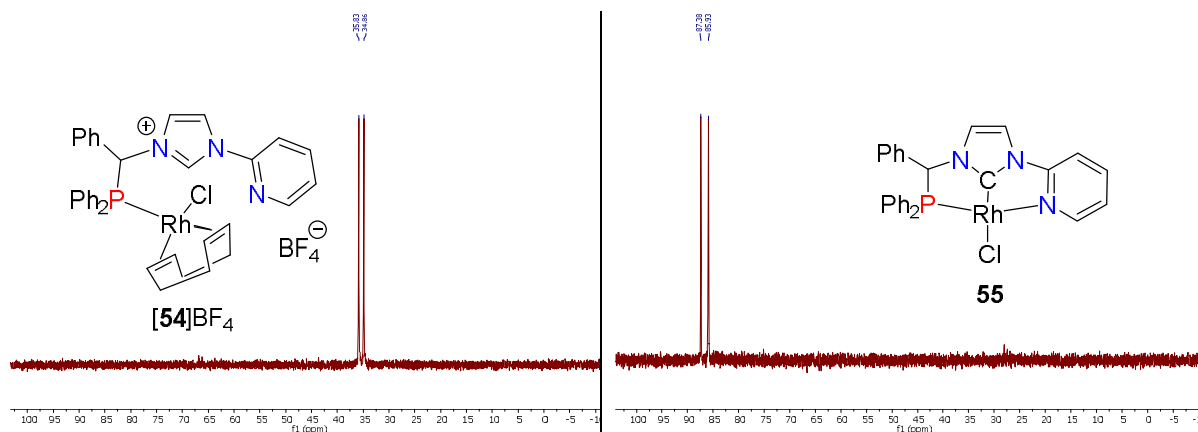


Schéma 4.12. Synthèse du complexe $\text{RhI}_3(\kappa^3\text{P}, \hat{\text{C}}, \text{N}-\text{Ph}39)$ (**57**)

La Figure 4.27 représente un suivi par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la séquence de réaction $[\mathbf{54}]\text{BF}_4 \rightarrow \mathbf{55} \rightarrow \mathbf{57}$. Elle permet d'illustrer la sélectivité initiale des réactions et le déblindage significatif des signaux lorsqu'on passe de la forme $\kappa^1\text{-P}$ à la forme $\kappa^3\text{-P}, \hat{\text{C}}, \text{N}$ dans les complexes de Rh(I) (δ 35.3 ppm \rightarrow δ 86.7 ppm), suivi d'un léger blindage lorsqu'on passe aux espèces de Rh(III) (δ 86.7 ppm \rightarrow δ 69.9 ppm (I_2Cl) \rightarrow 77.2 ppm (I_3)).



Le spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ met en évidence deux signaux bien caractéristiques sous la forme d'un doublet de doublet à δ 181.7 ppm pour l'atome de carbone carbénique (dd, $^1J_{\text{RhC}} = 33.0$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz) et un doublet à δ 67.8 ppm pour l'atome de carbone du lien benzylidène (d, $^1J_{\text{PC}} = 37.2$ Hz) (Figure 4.29). Les carbones des positions 4 et 5 de l'imidazolylidène sont observés à δ 123.2 et 119.8 ppm, ceux de la pyridine à δ 152.8 ppm pour la position 5 et à δ 142.0, 129.8 et 113.4 ppm pour les autres positions. Tous les carbones quaternaires ont également été observés, celui de la pyridine se situe à δ 152.9 ppm (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz), ceux du fragment PPh_2 se situent à δ 138.0 ppm (d, $^1J_{\text{CP}} = 54.6$ Hz) et δ 132.4 ppm (d, $^1J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz) et celui du phényl du lien benzylidène est un singulet à δ 130.8 ppm.

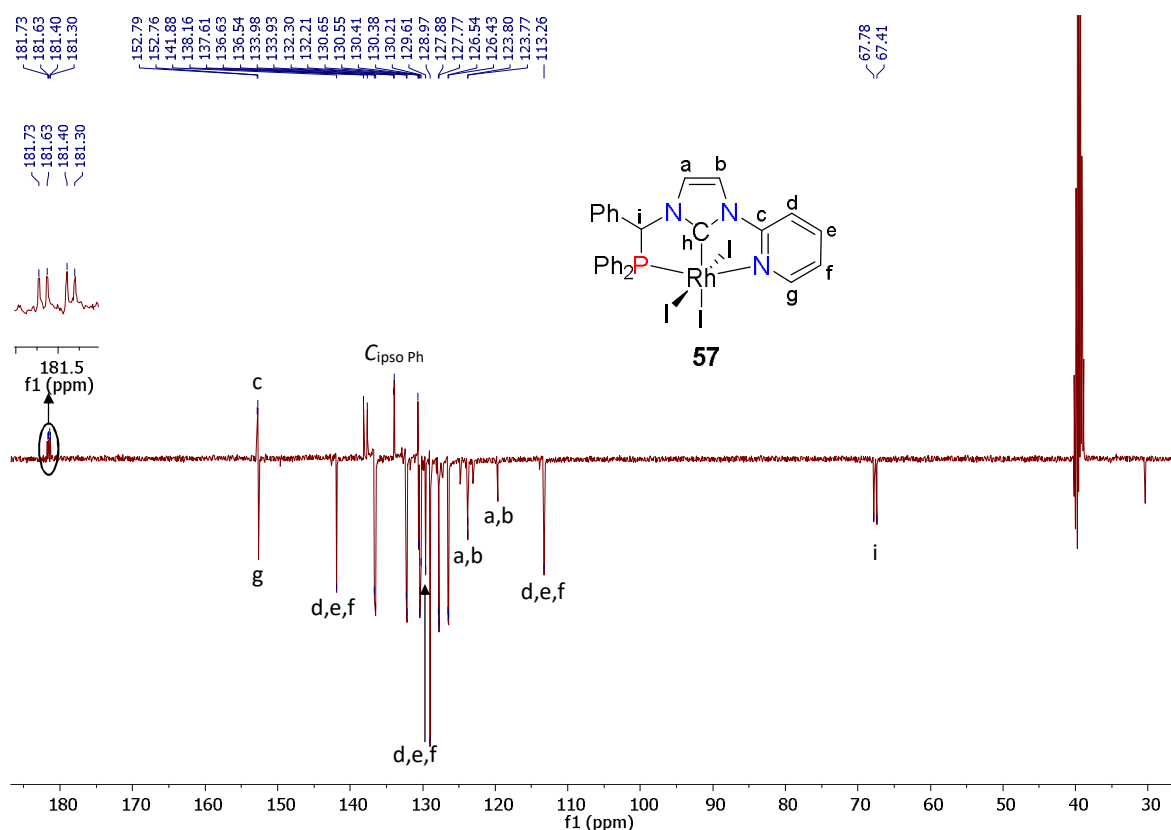


Figure 4.29. Spectre RMN JMOD $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{RhI}_3(\kappa^3\text{P}, \hat{\text{C}}, \text{N}-\text{Ph}39)$ (**57**) ($\text{THF}-d_8$, 100.6 MHz, t.a.)

La caractérisation du complexe **57** a été parachevée par une étude structurale par diffraction des rayons X sur un monocristal obtenu par cristallisation dans un mélange THF/toluène. Une vue en perspective du complexe **57** est donnée dans la Figure 4.30. Une sélection de distances et d'angles interatomiques est donnée dans le Tableau 4.9.

Cette structure montre un environnement de coordination octaédrique distordu autour du rhodium, le ligand $\text{Ph}39$ étant bien coordonné dans un mode de coordination méridional de type pince $\kappa^3\text{P}, \hat{\text{C}}, \text{N}$, les huit atomes formant les deux métallacycles fusés étant quasiment coplanaires (déviations maximales par rapport au plan moyen de 0.064(3) Å pour N3). La distance entre le rhodium et le carbène de ce complexe (1.894(3) Å) est similaire à celle d'un complexe de rhodium(III) symétrique à ligand phosphine-NHC-phosphine $\text{RhI}_3[\kappa^3\text{P}, \hat{\text{C}}, \text{P}-(2,10\text{-bis}(t\text{Bu})\text{-}4,8\text{-bis}(\text{diphénylphosphino})\text{dipyrido}[1,2\text{-}c,2',1'\text{-}e]\text{imidazol-5-ylidène})]$

G (1.904(4) Å) (Figure 4.31).¹⁸ Cependant, la liaison métal-carbène plus forte dans **57** peut être illustrée par l'influence *trans* plus élevée du fragment NHC en comparant la différence des longueurs de liaison Rh–I_{trans} avec la moyenne des longueurs Rh–I_{cis} qui vaut + 0,071 Å pour **57** vs. + 0,046 Å pour **G**. Cette longueur métal-carbène est bien plus courte que celle observée dans un complexe de rhodium(III) de type RhCl₃[κ³-P,Ĉ,P–(NHC)] possédant 2 métallacycles à 6 atomes **H** (2.003(7) Å) (Figure 4.31),¹⁹ ce qui montre l'importance de la taille du métallacycle dans des ligands de type pince pour une interaction NHC-métal optimale.

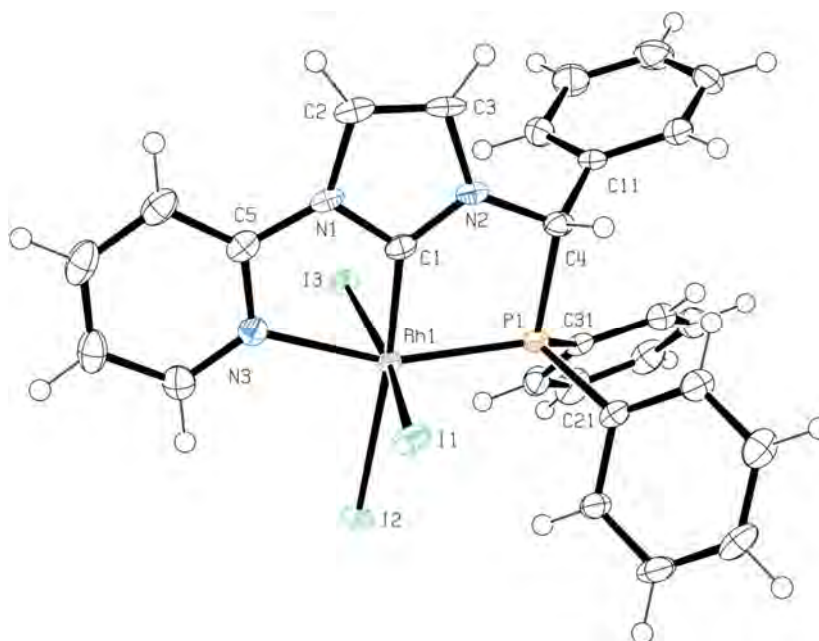


Figure 4.30. Vue en perspective du complexe RhI₃(κ³P,Ĉ,N-Ph**39**) (**57**) (les ellipsoïdes thermiques sont montrées au niveau de probabilité de 30%)

Distance (Å)		Angle (°)	
C1-N1	1.351(4)	I1-Rh1-I2	92.48(1)
C1-N2	1.326(4)	I1-Rh1-I3	169.64(2)
C2-N1	1.403(4)	I1-Rh1-P1	93.21(2)
C2-C3	1.342(4)	I1-Rh1-N3	84.95(7)
C3-N2	1.403(4)	I1-Rh1-C1	89.22(8)
C4-N2	1.462(4)	I2-Rh1-I3	91.26(1)
C4-P1	1.939(3)	I2-Rh1-P1	103.95(2)
Rh1-C1	1.894(3)	I2-Rh1-N3	98.80(7)
Rh1-I1	2.6729(4)	I2-Rh1-C1	174.88(9)
Rh1-I2	2.7450(5)	I3-Rh1-P1	95.27(2)
Rh1-I3	2.6756(4)	I3-Rh1-N3	84.93(7)
Rh1-N3	2.176(3)	I3-Rh1-C1	86.27(9)
Rh1-P1	2.2769(8)	P1-Rh1-N3	157.24(7)
		P1-Rh1-C1	80.77(9)
		N3-Rh1-C1	76.53(11)

Tableau 4.9. Sélection de distances (Å) et angles (°) interatomiques pour le complexe RhI₃(κ³P,Ĉ,N-Ph**39**) (**57**)

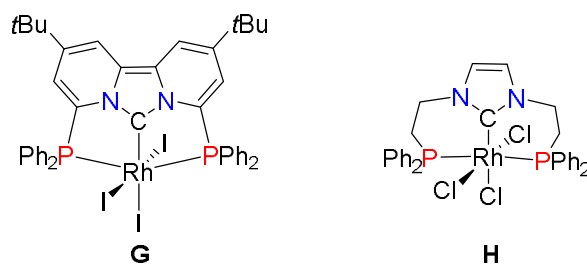


Figure 4.31. Complexes de rhodium(III) à ligands phosphine-NHC-phosphine

4) Synthèse et caractérisation du complexe de nickel(II) $\text{NiBr}_2(\kappa^3P, \hat{C}, N\text{-Ph}39)$ (**58**)

Le complexe de nickel(II) $\text{NiBr}_2(\kappa^3P, \hat{C}, N\text{-Ph}39)$ (**58**) a été synthétisé par réaction de $[\text{Ph}39\text{-H}]\text{BF}_4$ avec le précurseur métallique $[\text{NiBr}_2(\text{NCiPr})]_n$ dans l'acétonitrile à 60°C en présence de triéthylamine comme base faible (Schéma 4.13). Il a été isolé par précipitation à froid sous forme d'un solide cristallin rouge avec un rendement de 67%.

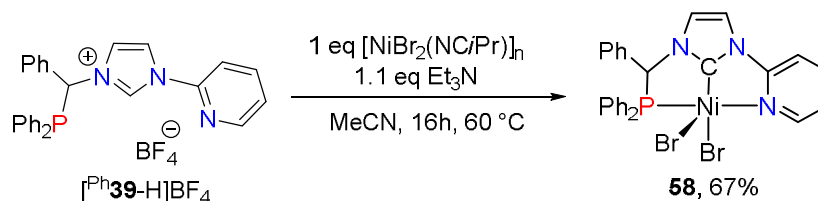


Schéma 4.13. Synthèse du complexe $\text{NiBr}_2(\kappa^3P, \hat{C}, N\text{-Ph}39)$ (**58**)

Le complexe **58** a été complètement caractérisé par spectroscopie RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et analyse élémentaire.

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ met en évidence un singulet à δ 68.5 ppm. Comme pour les complexes **55**, **56** et **57**, le spectre RMN ^1H de **58** montre un signal à δ 8.85 ppm caractéristique du proton de la position 5 de la pyridine coordonné au métal (Figure 4.32). Les autres signaux de la pyridine se situent à δ 8.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz), 8.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz) et dans le multiplet entre δ 7.17 et 7.00 ppm. Le proton de la position benzylique se trouve dans ce même multiplet. Les protons des positions 4 et 5 de l'imidazolidène apparaissent à δ 8.54 ppm et dans le multiplet compris entre δ 7.71 et 7.63 ppm.

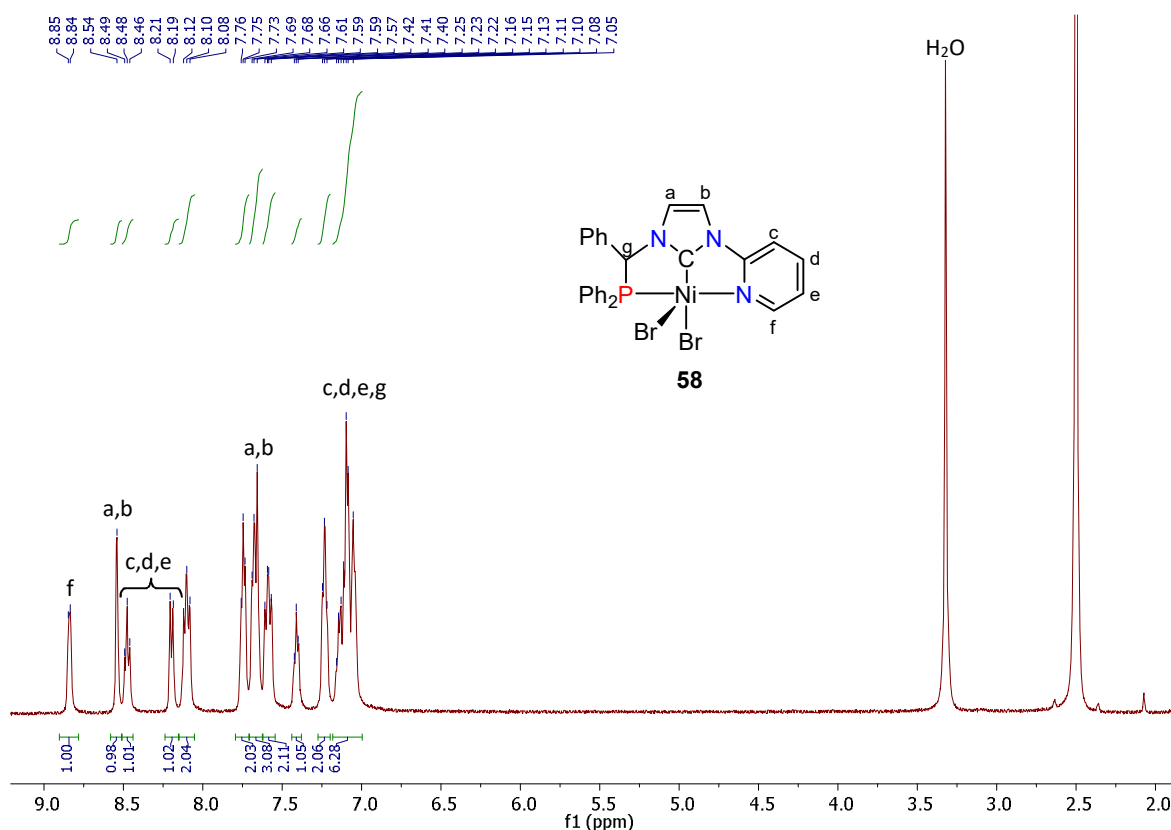


Figure 4.32. Spectre RMN ¹H du complexe NiBr₂(κ³P, C, N-Ph³⁹) (**58**) (DMSO-*d*₆, 500.3 MHz, t.a.)

En spectroscopie RMN ¹³C{¹H}, l'atome de carbone carbénique apparaît à δ 170.5 ppm (*d*, ²*J*_{CP} = 49.8 Hz) et le carbone du lien benzylidène est observé à δ 70.3 ppm (*d*, ¹*J*_{CP} = 41.2 Hz) (Figure 4.33). Les signaux des atomes carbones du squelette arrière de l'imidazolyliène se trouvent à δ 122.9 et 121.0 ppm, les signaux de la pyridine se situent à δ 150.1 ppm pour la position 5 et à δ 143.8, 128.9 et 111.9 ppm pour les positions 2 à 4. Comme pour les autres complexes incorporant le ligand Ph³⁹, on retrouve les carbones quaternaires dans les mêmes zones du spectre. Le carbone *ipso* de la pyridine se situe à δ 151.1 ppm alors que ceux des groupements CHPh et PPh₂ se trouvent à δ 132.8, 125.6 (*d*, ¹*J*_{CP} = 46.5 Hz) et 124.2 ppm (*d*, ¹*J*_{CP} = 48.2 Hz), respectivement.

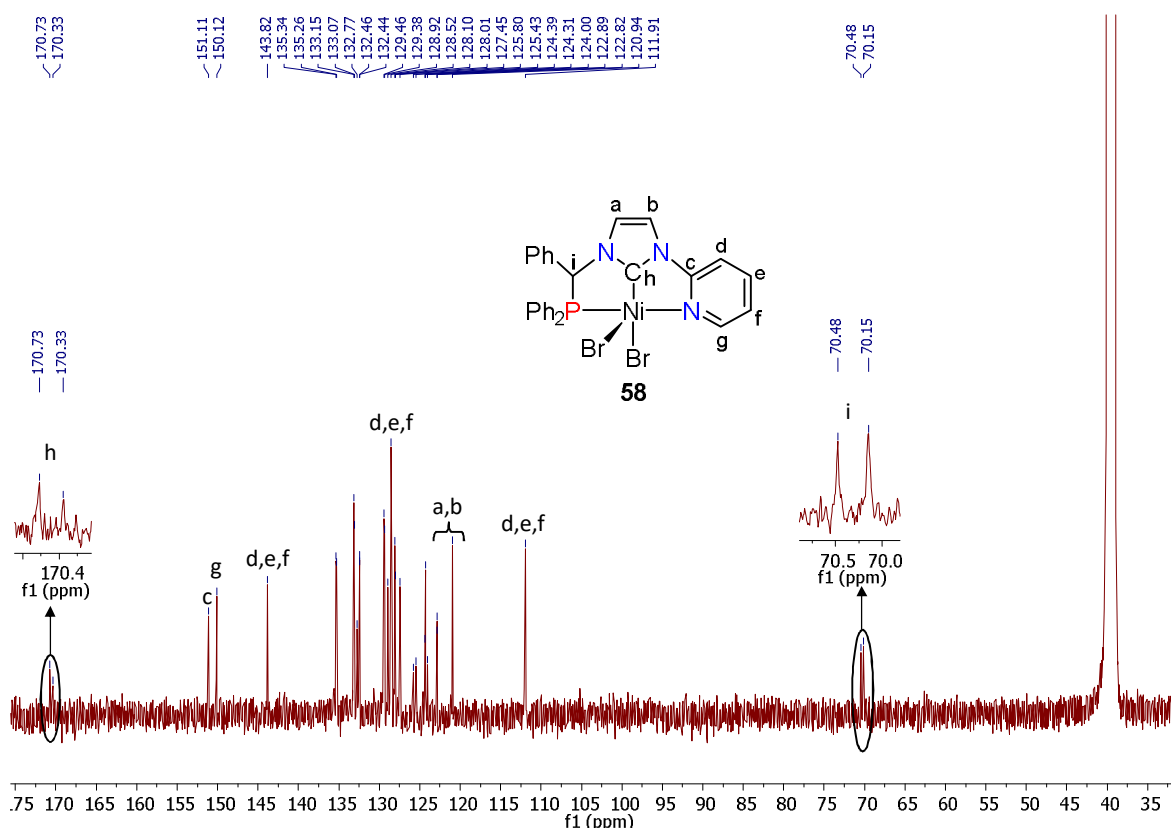


Figure 4.33. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{NiBr}_2(\kappa^3\text{P},\hat{\text{C}},\text{N}-\text{Ph}\mathbf{39})$ (**58**) ($\text{DMSO}-d_6$, 125.8 MHz, t.a.)

La structure du complexe **58** a pu être établie par diffraction des rayons X sur un monocristal prélevé dans le brut de réaction. Une vue en perspective du complexe **58** est donnée dans la Figure 4.34. Une sélection de distances et d'angles interatomiques est donnée dans le Tableau 4.10.

Cette étude structurale permet de confirmer la coordination méridionale $\kappa^3\text{-P},\hat{\text{C}},\text{N}$ du ligand $\text{Ph}\mathbf{39}$ dans **58**. Contrairement au cas du complexe de palladium **[53]** BF_4 , si le premier métallacycle incluant le bras pyridine est bien plan (déviations maximales par rapport au plan moyen de 0.019(2) Å pour C1), le second incorporant la phosphine adopte une conformation en demi-chaise dans laquelle l'atome de phosphore est situé à 0.443(5) Å par rapport au plan moyen formé par les atomes Ni1, C1, N2 et C4 (déviations maximales par rapport au plan moyen de 0.017(2) Å pour C1). La sphère de coordination du nickel est complétée par deux ligands bromure conférant au métal un environnement de type pyramide à base carrée légèrement déformée comme l'indique le paramètre structural τ de 0.235.²⁰ La longueur $\text{Ni}-\text{Br}_{\text{apical}}$ (2.6845(5) Å) significativement plus longue que la distance $\text{Ni}-\text{Br}_{\text{équatorial}}$ (2.3542(4) Å) est une caractéristique récurrente de ce type de complexes de Ni(II) d^8 pentacoordonnés.^{21,22} Cette structure contraste avec celle de complexes de nickel(II) à ligand de type pince $\text{NiX}_2(\kappa^3\text{-}\hat{\text{C}},\text{N},\hat{\text{C}})$ I (X = Cl, Br) qui possèdent tous une géométrie bipyramidale trigonale (Figure 4.35).^{23,24} De ce fait, la différence entre les longueurs $\text{Ni}-\text{X}$ est moins importante pour ces complexes ($\Delta d(\text{Ni}-\text{Br}) = +0.15$ (pour X = Cl)⁹ et $+0.07$ Å (pour X = Br)).¹⁰ La distance $\text{Ni}-\text{C}_{\text{carbène}}$ dans le complexe **58** (1.797(2) Å) est l'une des plus courtes pour les complexes Ni-NHC reportés dans la littérature. En effet, les seules distances comparables ont été trouvées dans deux complexes

de nickel(II) à géométrie plane possédant des ligands de type pince NHC-bisaryloxyde **J** (1.794(3) Å)²⁵ ou pyridine-NHC-pyrazole **K** (1.807(5) et 1.810(5) Å)²⁶ et dans deux complexes à ligands tétradentes bis-NHC-bis-pyridine **L** (1.809(3) Å et 1.8067(17)-1.8120(18) Å) (Figure 4.35).^{27,28}

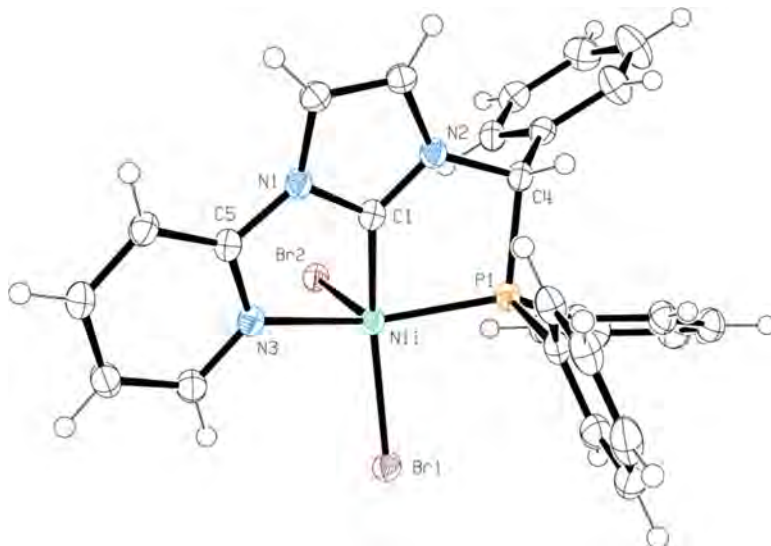


Figure 4.34. Vue en perspective du complexe $\text{NiBr}_2(\kappa^3P,\hat{C},N\text{-Ph}39)$ (**58**) (les ellipsoïdes thermiques sont montrées au niveau de probabilité de 30%)

Distance (Å)		Angle (°)	
C1-N1	1.356(3)	Br1-Ni1-Br2	98.14(1)
C1-N2	1.339(3)	Br1-Ni1-P1	95.06(2)
C2-N1	1.404(3)	Br1-Ni1-N3	99.33(5)
C2-C3	1.352(3)	Br1-Ni1-C1	164.24(7)
C3-N2	1.394(3)	Br2-Ni1-P1	110.97(2)
C4-N2	1.473(3)	Br2-Ni1-N3	92.77(5)
C4-P1	1.9008(18)	Br2-Ni1-C1	97.61(6)
Ni1-C1	1.797(2)	P1-Ni1-N3	150.15(5)
Ni1-N3	2.0334(17)	P1-Ni1-C1	79.49(7)
Ni1-P1	2.1534(6)	N3-Ni1-C1	76.94(8)
Ni1-Br1	2.3542(4)		
Ni1-Br2	2.6845(5)		

Tableau 4.10. Sélection de distances (Å) et angles (°) interatomiques pour le complexe $\text{NiBr}_2(\kappa^3P,\hat{C},N\text{-Ph}39)$ (**58**)

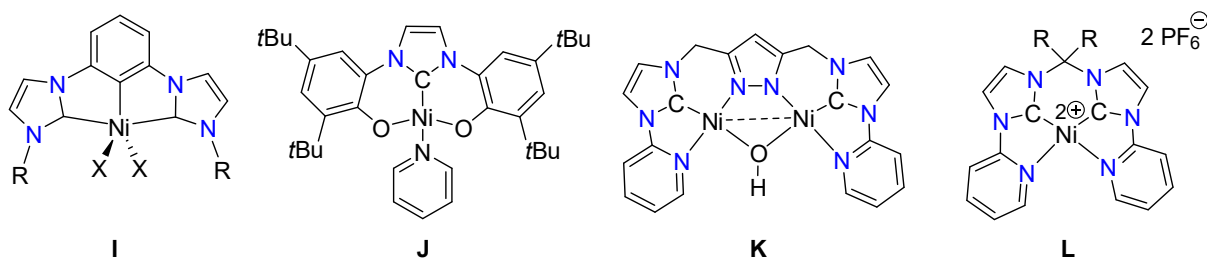


Figure 4.35. Complexes de nickel(II) à ligands pince pertinents

5) Synthèse et structure des complexes de cuivre(I) incorporant le ligand ^{Ph}39

$[\text{Cu}_2(\mu\text{-}1\kappa^2\hat{\text{C}}\text{,}N;2\kappa^1P\text{-Ph39})_2(2\kappa^1N\text{-MeCN})](\text{BF}_4)_2$ ([59](BF₄)₂) et $[\text{Cu}_2(\mu\text{-}1\kappa^2\hat{\text{C}}\text{,}N;2\kappa^1P\text{-Ph39})_2](\text{BF}_4)_2$ ([60](BF₄)₂)

Les premières évaluations des propriétés de coordination du ligand ^{Ph}39 vis-à-vis du cuivre(I) ont été conduites à partir du ligand lui-même préparé *ex situ* par déprotonation de [^{Ph}39-H]BF₄ par une solution de KHMDS, suivie d'une réaction avec le précurseur métallique [Cu(MeCN)₄]BF₄ dans l'acétonitrile. Ceci n'a conduit qu'à un mélange inexploitable de complexes.

Dans un deuxième temps, le sel d'imidazolium [^{Ph}39-H]BF₄ a été opposé au précurseur du cuivre(I) [Cu(MeCN)₄]BF₄ pendant une heure à température ambiante dans l'acétonitrile, puis K₂CO₃ a été ajouté au milieu réactionnel afin de générer le carbène *in situ* à partir de [^{Ph}39-H]BF₄ éventuellement pré-coordonné au cuivre par le phosphore. Après deux heures de réaction à température ambiante, un complexe jaune répondant à la formulation [Cu₂(^{Ph}39)₂(MeCN)](BF₄)₂ a été isolé par précipitation avec un rendement de 85% (Schéma 4.14).

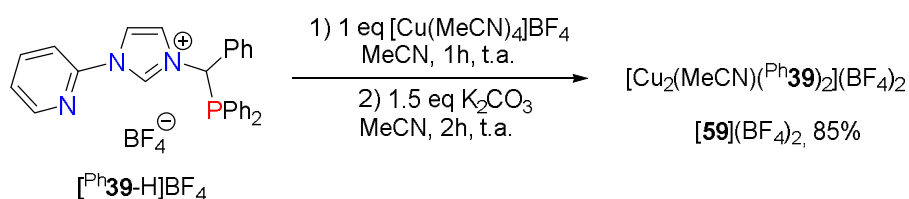
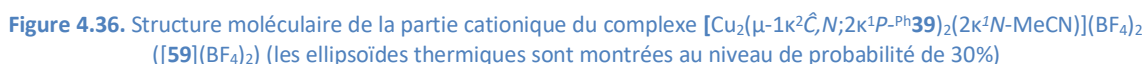


Schéma 4.14. Synthèse du complexe [Cu₂(MeCN)(^{Ph}39)₂](BF₄)₂ ([59](BF₄)₂)

Un premier échantillon de monocristaux de [59](BF₄)₂ a été obtenu par recristallisation dans l'acétonitrile et une étude par diffraction des rayons X a pu être conduite à partir de l'un d'eux. Une vue en perspective de la partie cationique du complexe [59](BF₄)₂ est donnée dans la Figure 4.36. Pour une raison de clarté, seuls les atomes de carbone *ipso* des groupements phényle ont été représentés. Une sélection de distances et d'angles interatomiques est donnée dans le Tableau 4.11 (*vide infra*).



Une recristallisation du complexe **[59]**(BF₄)₂ dans un mélange CH₂Cl₂/Et₂O a conduit à des monocristaux d'une phase différente. Une vue en perspective de la partie cationique du complexe, **[60]**(BF₄)₂, est donnée dans la Figure 4.37. Comme pour la Figure 4.36 seuls les atomes de carbone *ipso* des groupements phényl ont été représentés. Une sélection de distances et d'angles interatomiques est donnée dans le Tableau 4.11.

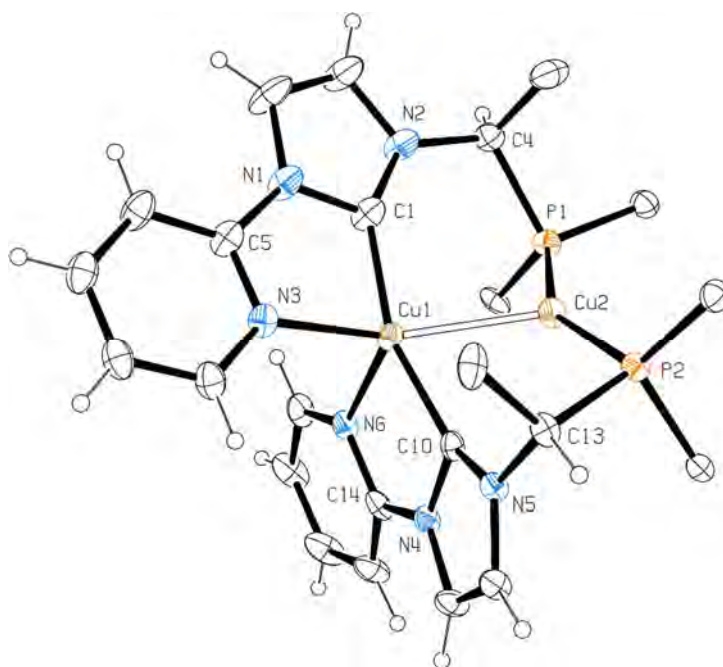


Figure 4.37. Structure moléculaire de la partie cationique du complexe $[\text{Cu}_2(\mu\text{-}1\kappa^2\text{C},\text{N};2\kappa^1\text{P-Ph}^{39})_2](\text{BF}_4)_2$ ($[\text{60}](\text{BF}_4)_2$) (les ellipsoïdes thermiques sont montrées au niveau de probabilité de 30%)

Distance (Å)		Angle (°)		Distance (Å)		Angle (°)	
C1-N1	1.375(4)	N3-Cu1-N6	87.39(10)	C1-N1	1.370(9)	N3-Cu1-N6	97.2(2)
C1-N2	1.349(3)	N3-Cu1-C1	81.43(10)	C1-N2	1.359(9)	N3-Cu1-C1	82.3(3)
C2-N1	1.391(4)	N3-Cu1-C10	104.53(10)	C2-N1	1.404(10)	N3-Cu1-C10	110.5(2)
C2-C3	1.339(4)	N6-Cu1-C1	113.25(11)	C2-C3	1.330(12)	N3-Cu1-Cu2	147.82(16)
C3-N2	1.393(4)	N6-Cu1-C10	77.06(11)	C3-N2	1.395(10)	N6-Cu1-C1	111.9(3)
C4-N2	1.469(4)	C1-Cu1-C10	168.62(13)	C4-N2	1.479(9)	N6-Cu1-C10	81.0(2)
C4-P1	1.873(3)	P1-Cu2-P2	124.79(4)	C4-P1	1.857(7)	N6-Cu1-Cu2	114.26(16)
C10-N4	1.371(4)	P1-Cu2-N7	110.31(8)	C10-N4	1.371(8)	C1-Cu1-C10	161.1(3)
C10-N5	1.352(4)	P2-Cu2-N7	115.66(9)	C10-N5	1.354(8)	C1-Cu1-Cu2	91.6(2)
C11-N4	1.396(4)			C11-N4	1.392(9)	C10-Cu1-Cu2	70.14(19)
C11-C12	1.339(4)			C11-C12	1.341(10)	P1-Cu2-P2	149.67(8)
C12-N5	1.389(3)			C12-N5	1.375(9)	P1-Cu2-Cu1	95.20(6)
C13-N5	1.471(4)			C13-N5	1.487(8)	P1-Cu2-C10	126.93(15)
C13-P2	1.872(3)			C13-P2	1.863(7)	P2-Cu2-Cu1	115.12(6)
Cu1-N3	2.135(2)			Cu1-N3	2.098(6)	P2-Cu2-C10	79.29(15)
Cu1-N6	2.349(3)			Cu1-N6	2.148(6)	Cu1-Cu2-C10	45.91(15)
Cu1-C1	1.934(3)			Cu1-C1	1.930(7)		
Cu1-C10	1.915(3)			Cu1-C10	1.933(7)		
Cu2-P1	2.2566(8)			Cu2-P1	2.2105(19)		
Cu2-P2	2.2865(11)			Cu2-P2	2.2109(19)		
Cu2-N7	2.012(3)			Cu2...C10	2.531(6)		
Cu2...C10	2.799(3)			Cu1...Cu2	2.4179(11)		
Cu1...Cu2	2.6179(5)						

Tableau 4.11. Sélection de distances (Å) et angles (°) interatomiques pour les complexes $[\text{Cu}_2(\mu\text{-}1\kappa^2\text{C},\text{N};2\kappa^1\text{P-Ph}^{39})_2(2\kappa^1\text{N-MeCN})](\text{BF}_4)_2$ ($[\text{59}](\text{BF}_4)_2$) (à gauche) et $[\text{Cu}_2(\mu\text{-}1\kappa^2\text{C},\text{N};2\kappa^1\text{P-Ph}^{39})_2](\text{BF}_4)_2$ ($[\text{60}](\text{BF}_4)_2$) (à droite)

La structure de cette phase est globalement la même que la précédente – on retrouve les deux ligands Ph^{39} pontant de la même façon deux atomes de cuivre en interaction cuprophile – avec toutefois quelques différences notables. Tout d'abord, il n'y a plus de ligand

acétonitrile autour de Cu2 qui adopte maintenant un environnement trigonal déformé – l'angle P1–Cu2–P2 étant de 149.67(8)° – si l'on continue de tenir compte de l'interaction cuprophile Cu1...Cu2. De ce point de vue, la distance Cu1...Cu2 (2.4179(11) Å) comme les distances Cu1–N et Cu2–P se sont toutes significativement contractées (Tableau 4.11) et c'est également vrai pour le NHC en position semi-pontante, la distance Cu2...C10 passant de 2.799(5) Å dans [59](BF₄)₂ à 2.531(6) Å dans [60](BF₄)₂. Enfin la configuration des atomes de carbone C4 et C13 est maintenant opposée (R et S respectivement).

Les structures de [59](BF₄)₂ ou [60](BF₄)₂ contrastent singulièrement de la structure du complexe **M**, seul précédent de complexe de cuivre(I) à ligand de type pince à cœur NHC et bras phosphines (Figure 4.38). Par contre, abstraction faite de la nature des atomes donneurs, l'architecture moléculaire de [60](BF₄)₂ est comparable à celle du complexe Cu₂(μ-1κ²N,N;2κ¹N-(NNN))₂ (**N**), où deux ligands **NNN** de type pince à cœur pyridine et bras iminophosphoranes viennent ponter tête à tête deux atomes de cuivre en faible interaction cuprophile (Cu...Cu = 2.8863(3) Å) dans un mode de coordination μ-1κ²N,N;2κ¹N, récemment décrit par Auffrant et coll.²⁹ L'architecture moléculaire est légèrement différente pour le complexe Cu₂(μ-1κ²Ĉ,N;2κ¹Ĉ-(ĈNĈ))(μ-1κ²Ĉ;2κ¹Ĉ,N-(ĈNĈ)) (**O**) décrit par le groupe de Tahsini,³⁰ puisque cette fois, chaque atome de cuivre possède un mode de coordination κ²Ĉ,N avec un ligand et κ¹Ĉ avec l'autre ligand mais on retrouve tout de même une interaction cuprophile faible (Cu...Cu = 2.805(7) Å pour R = Et, 2.811(3) Å pour R = *i*Pr).

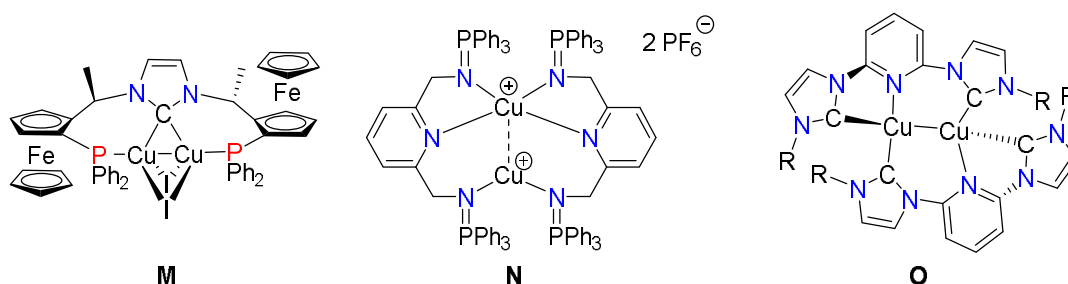


Figure 4.38. Complexes bimétalliques de cuivre(I) à ligands pince en mode de coordination pontant

La configuration relative différente des atomes de carbone des liens benzylidène dans [59](BF₄)₂ et [60](BF₄)₂, ce dernier étant issu d'une recristallisation de [59](BF₄)₂, est très intrigante car à moins d'imaginer une inversion de configuration par un mécanisme de déprotonation/reprotonation, la seule autre alternative serait un échange complet de ligand, ce qui suppose une grande labilité de ce type de complexe en solution. Et c'est ce que semble montrer les spectres RMN de [59](BF₄)₂ ou [60](BF₄)₂.

En effet, le spectre RMN ³¹P{¹H} à température ambiante dans CD₃CN de l'un ou l'autre des complexes présente un singulet majoritaire à δ 6.8 ppm et deux singulets larges minoritaires de la même intensité à δ 12.2 ppm et δ –1.1 ppm (Figure 4.39). Le refroidissement de la solution à –40 °C transforme les signaux minoritaires en deux doublets larges à δ 12.9 ppm et δ –2.4 ppm (*J*_{PP} = 82 Hz) et qui voient leurs intensités relatives diminuer par rapport au singulet majoritaire (environ 1:2.25 à 25°C vs. 1:3.25 à –40°C).

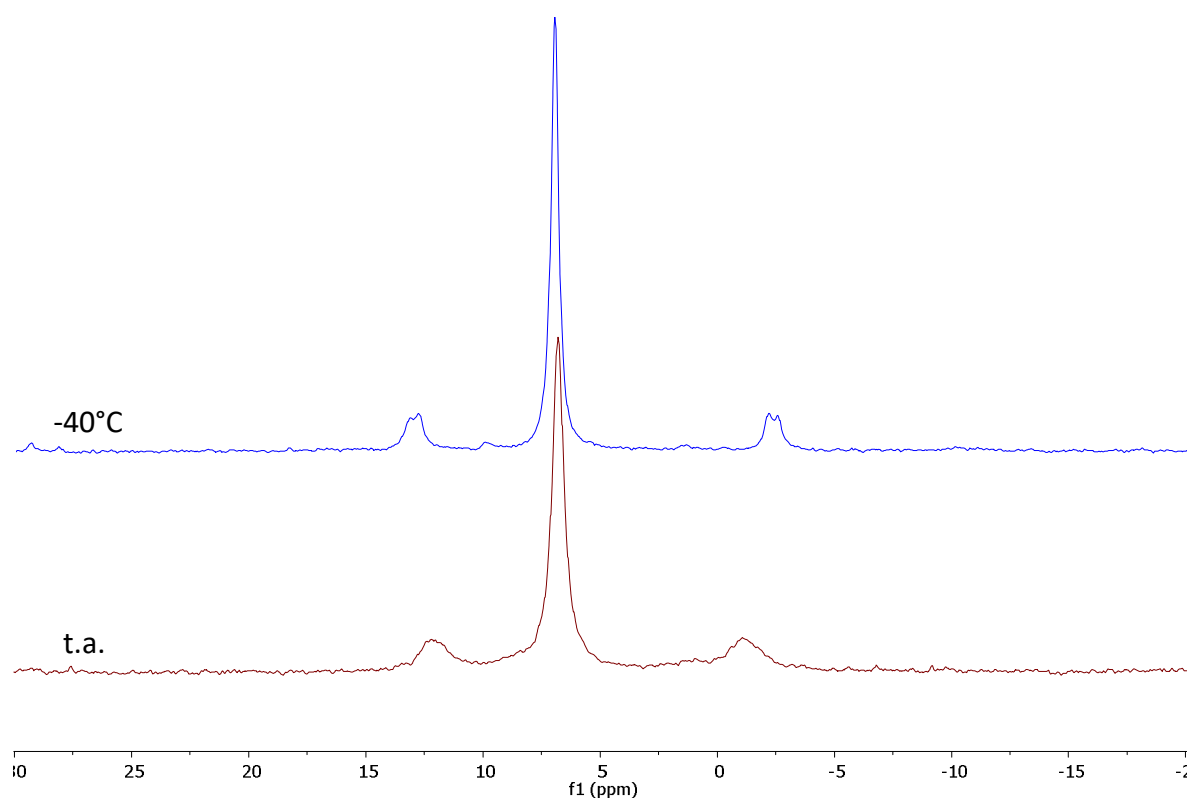


Figure 4.39. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe $[\text{Cu}_2(\text{Ph}^{\text{39}})_2(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ (CD_3CN , 202.5 MHz) à t.a. et -40°C

Le spectre RMN ^1H présente des signaux larges à température ambiante qui s'affinent à -40°C (Figure 4.40) permettant de repérer les signaux clés du ligand Ph^{39} dans l'espèce majoritaire en solution tels que le CH en position 5 de la pyridine à δ 8.05 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz), les deux protons du squelette arrière de l'imidazolylidène à δ 7.58 et 7.17 ppm et le CH du pont benzylidène à δ 6.73 ppm comme un triplet virtuel avec une constante J_{PH} de 4.1 Hz. De nombreux signaux larges et/ou faiblement intenses ne peuvent pas être intégrés d'une manière fiable à cause de la superposition avec ceux du complexe principal.

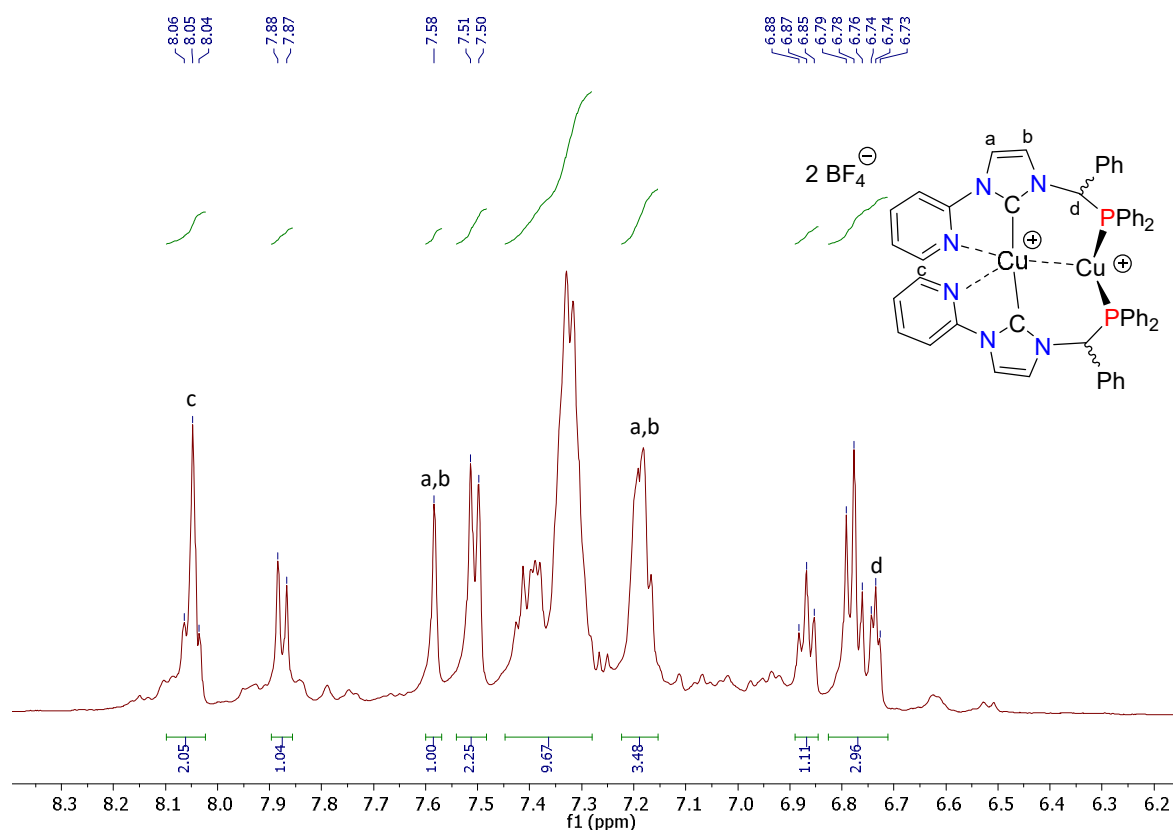


Figure 4.40. Spectre RMN 1H du complexe $[Cu_2(Ph^{39})_2(MeCN)](BF_4)_2$ (CD_3CN , 500.3 MHz, $-40^\circ C$)

Le spectre RMN $^{13}C\{^1H\}$ obtenu à $-40^\circ C$ (Figure 4.41) permet également d'observer les résonances de la plupart des atomes de carbone du ligand Ph^{39} dans l'espèce majoritaire. Les signaux de carbone carbénique et CH benzylidène sont observés sous forme de triplets virtuels à δ 182.3 ppm ($J_{CP} = 15.6$ Hz) et δ 63.9 ppm ($J_{CP} = 14.2$ Hz), respectivement, qui se transforment en singulets dans le spectre $^{13}C\{^1H, ^{31}P\}$. Les signaux des fragments pyridine à δ 149.4 (C_{ipso}), 148.6 (CH 5), 141.6, 128.7 et 112.7 ppm (CH 2-4) et imidazolyldène à δ 126.5 et 124.0 ppm apparaissent dans la zone classique précédemment observée pour les autres complexes à ligand Ph^{39} .

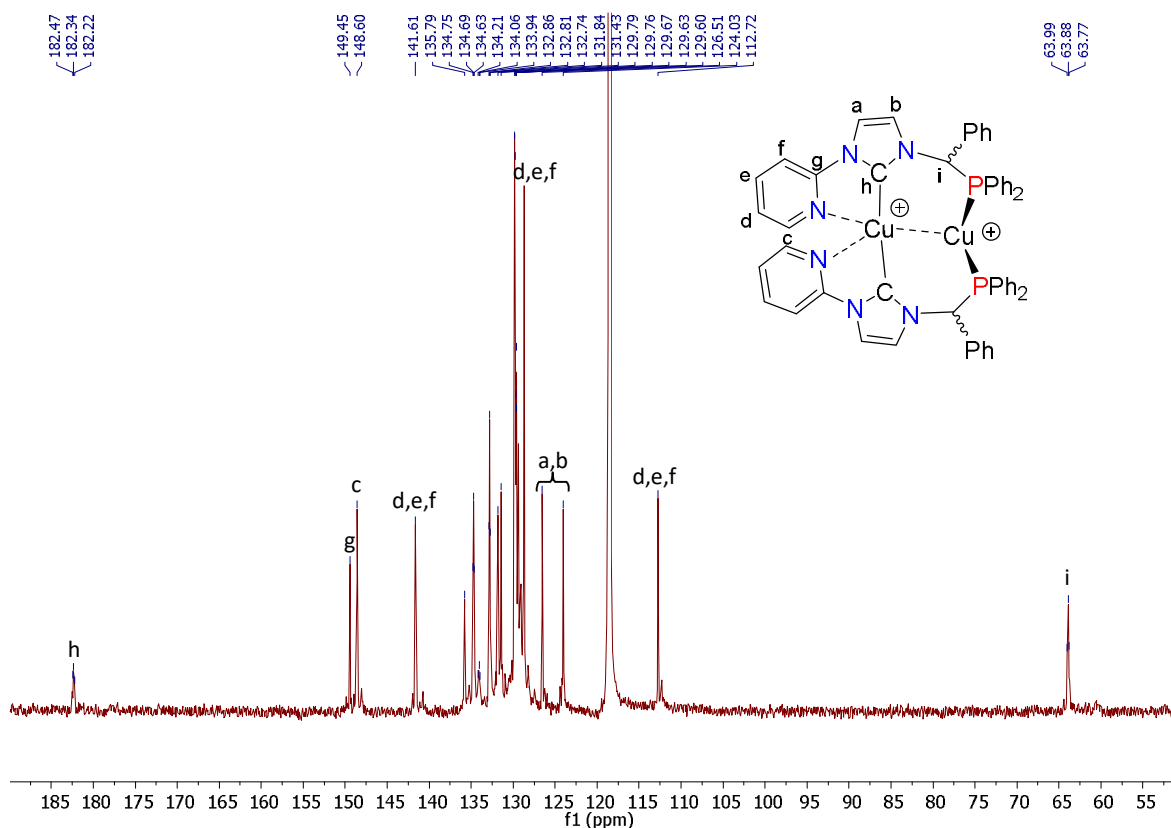


Figure 4.41. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe $[\text{Cu}_2(\text{Ph}^{39})_2(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ (CD_3CN , 125.8 MHz, -40°C)

Afin de mieux cerner un éventuel caractère dynamique du complexe $[\mathbf{59}](\text{BF}_4)_2$ en solution, nous avons effectué les expériences RMN en deux dimensions du type EXSY $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$ à température variable (Figure 4.42 (a)). Malgré le faible rapport signal/bruit à cause de la quantité intrinsèquement limitée de l'espèce minoritaire en solution, nous avons réussi à observer à température ambiante les pics de corrélation entre le singulet majoritaire et les deux signaux minoritaires qui montrent donc une interconversion entre ces produits en solution. Le refroidissement de l'échantillon à -10°C arrête complètement cet échange (Figure 4.42 (b)) et met en évidence un autre processus dynamique concernant uniquement l'espèce minoritaire.

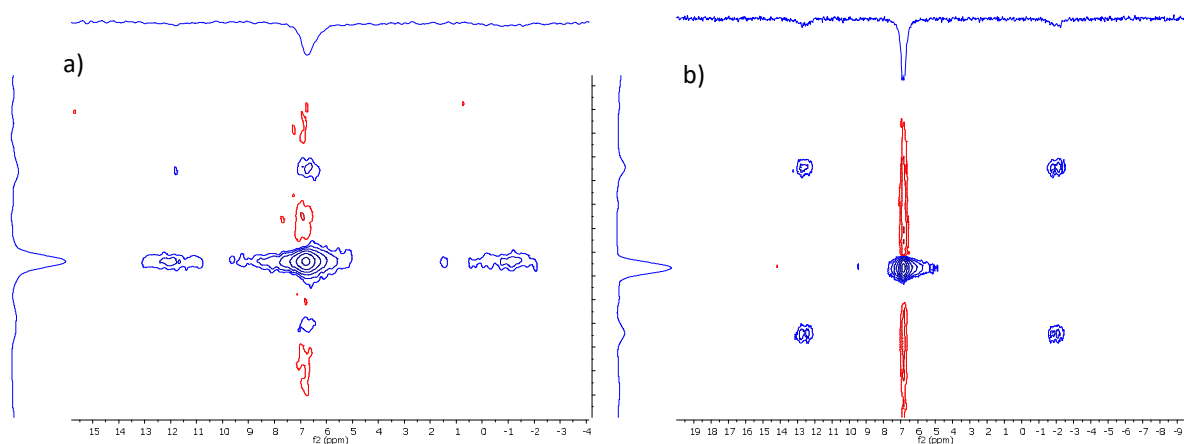


Figure 4.42. Spectres RMN EXSY $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$ du complexe $[\text{Cu}_2(\text{Ph}^{39})_2(\text{MeCN})](\text{BF}_4)_2$ (CDCl_3 , 202.5 MHz) a) à t.a., b) à -10°C

L'analyse des données RMN du complexe $[59](BF_4)_2$ s'avère très compliquée, comme c'est souvent le cas dans les complexes de Cu(I) à ligands polydents.^{29,31} L'observation des triplets virtuels pour les atomes de carbone carbéniques et benzyldène en RMN $^{13}C\{^1H\}$ montre que deux unités NHC et phosphines sont coordonnées au même atome de Cu(I) dans l'espèce majoritaire en solution et possèdent deux atomes de phosphore équivalents. Pour rationaliser ces observations et l'interconversion des composés mis en évidence par EXSY, nous proposons l'existence, en solution, d'un équilibre entre le complexe bimétallique $Cu_2(Ph^{39})_2^{2+}$, l'espèce minoritaire avec deux atomes de phosphore non-équivalent présentant une constante de couplage 82 Hz typique d'une $^2J_{PP}$, et l'espèce mononucléaire $Cu(Ph^{39})_2^+$ majoritaire avec une géométrie tétraédrique, avec libération concomitante $[(MeCN)_4Cu]^+$ (Schéma 4.15). La possibilité d'inversion de la configuration de centres chiraux dans le complexe $Cu_2(Ph^{39})_2$ en solution peut être expliquée par un autre équilibre mettant en jeu la rupture de la liaison métal-carbène, réputée être assez labile dans les complexes NHC-Cu(I),³²⁻³⁵ via le complexe mononucléaire tel que $(MeCN)Cu(Ph^{39})^+$ de structure similaire à celle observé par Gates dans le cas d'un complexe à ligand pince phosphaaalcène-pyridine-oxazoline.³⁶ L'existence de cet équilibre peut également expliquer le processus d'automérisation observé pour le complexe binucléaire par EXSY à basse température.

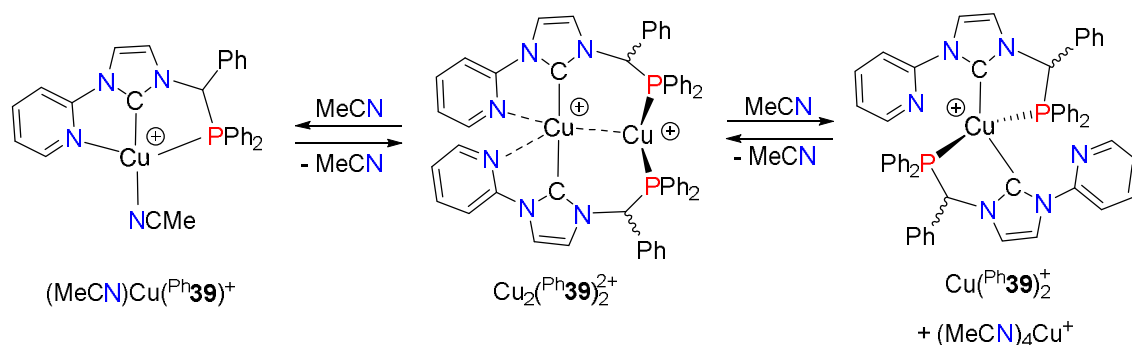


Schéma 4.15. Hypothèse d'équilibre entre les complexes $(MeCN)Cu(Ph^{39})^+$, $Cu(Ph^{39})_2^+$ et $Cu_2(Ph^{39})_2^{2+}$ en solution

Les données de spectrométrie de masse (ionisation électrospray en mode positif, Figure 4.43) pour la solution de $[59]/[60]$ dans l'acétonitrile ont permis de détecter les pics correspondant aux complexes de composition $Cu_2(Ph^{39})_2^{2+}$ (m/z 482.5), $Cu(Ph^{39})_2^+$ (m/z 901.4) et $Cu(Ph^{39})(MeCN)^+$ (m/z 522.9) proposé dans le schéma 4.14 ainsi que ceux pour le sel d'imidazolium $[Ph^{39}-H]^+$ (m/z 420.4) et $Cu(MeCN)_2^+$ (m/z 145.0). Une étude plus approfondie est sans doute nécessaire pour aboutir à une conclusion définitive; elle n'a malheureusement pas pu être menée à bien dans le cadre de cette thèse contrainte en temps.

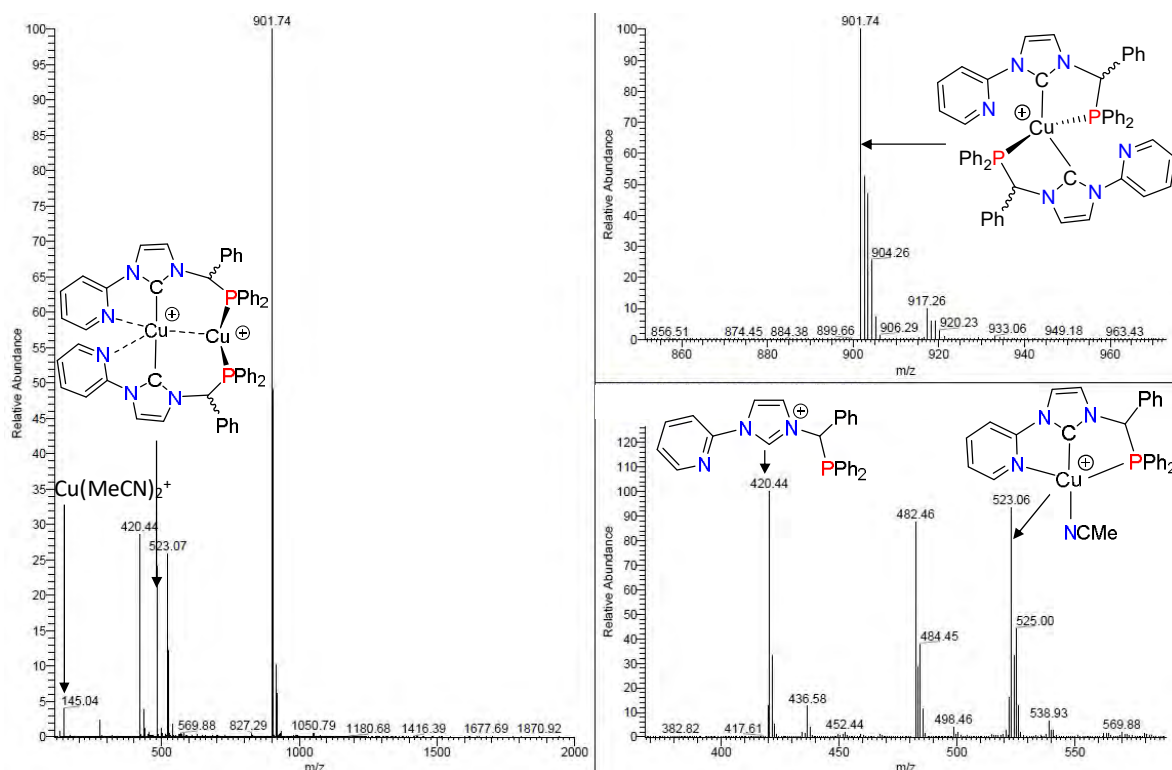


Figure 4.43. Données spectroscopiques en masse (ionisation électrospray en mode positif) du complexe [59] en solution dans l'acétonitrile

6) Synthèse et caractérisation du complexe de manganèse(0) $\text{Mn}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-}1\kappa^2\text{N},\hat{\text{C}};2\kappa^1\text{P-Ph}39)$ (**61**)

Le ligand $\text{Ph}39$, généré *ex situ* par ajout de KHMDS à une solution du pré-ligand [$\text{Ph}39\text{-H}$] BF_4 dans le toluène à température ambiante, réagit sous irradiation UV avec $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ pour donner le complexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-}1\kappa^2\text{N},\hat{\text{C}};\kappa^1\text{P-Ph}39)$. Après la conversion maximale $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}] \rightarrow \mathbf{61}$ observée par suivi IR, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 80°C pour augmenter le rendement du produit cible. Ce composé a été purifié par chromatographie sur silice et isolé avec un rendement de 52% sous la forme d'une poudre microcristalline rouge-orangé (Schéma 4.16).

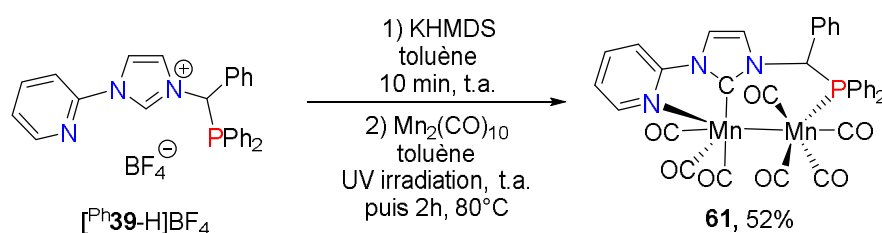


Schéma 4.16. Synthèse du complexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-}1\kappa^2\text{N},\hat{\text{C}};2\kappa^1\text{P-Ph}39)$ (**61**)

Le complexe a été entièrement caractérisé par IR, RMN multi-noyaux, analyse élémentaire et par diffraction des rayons X. Le spectre infrarouge de ce produit est très complexe (Figure 4.44) et contient sept bandes avec des intensités variables.

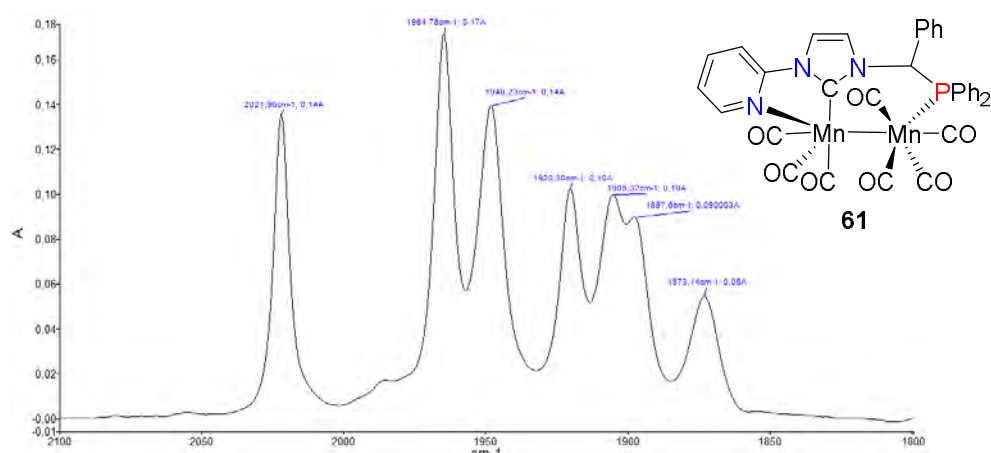


Figure 4.44. Spectre infrarouge du complexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-}1\kappa^2\text{N},\hat{\text{C}};2\kappa^1\text{P-Ph}\mathbf{39})$ (**61**) en solution dans le toluène dans la région $2100\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ met en évidence un signal à δ 126.0 ppm relativement large caractéristique de la coordination de la partie phosphine du ligand $\text{Ph}\mathbf{39}$ au manganèse. Le spectre RMN ^1H montre en particulier un signal à bas champ, δ 9.06 ppm, caractéristique, comme on l'a vu plusieurs fois maintenant, du proton de la position 5 de la pyridine coordonnée à un métal, ici le manganèse (Figure 4.45), et un doublet à δ 5.93 ppm attribuable au proton du lien benzylidène (d , $^2J_{\text{PH}} = 3.0\text{ Hz}$). Les autres signaux de la pyridine se situent à δ 7.90 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.3\text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 1.2\text{ Hz}$), 7.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3\text{ Hz}$) et 7.50 ppm (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, $J_{\text{HH}} = 1.1\text{ Hz}$). Les signaux des positions 4 et 5 de l'imidazole sont observés à δ 6.91 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3\text{ Hz}$) et dans le multiplet compris entre δ 7.44 et 7.39 ppm.

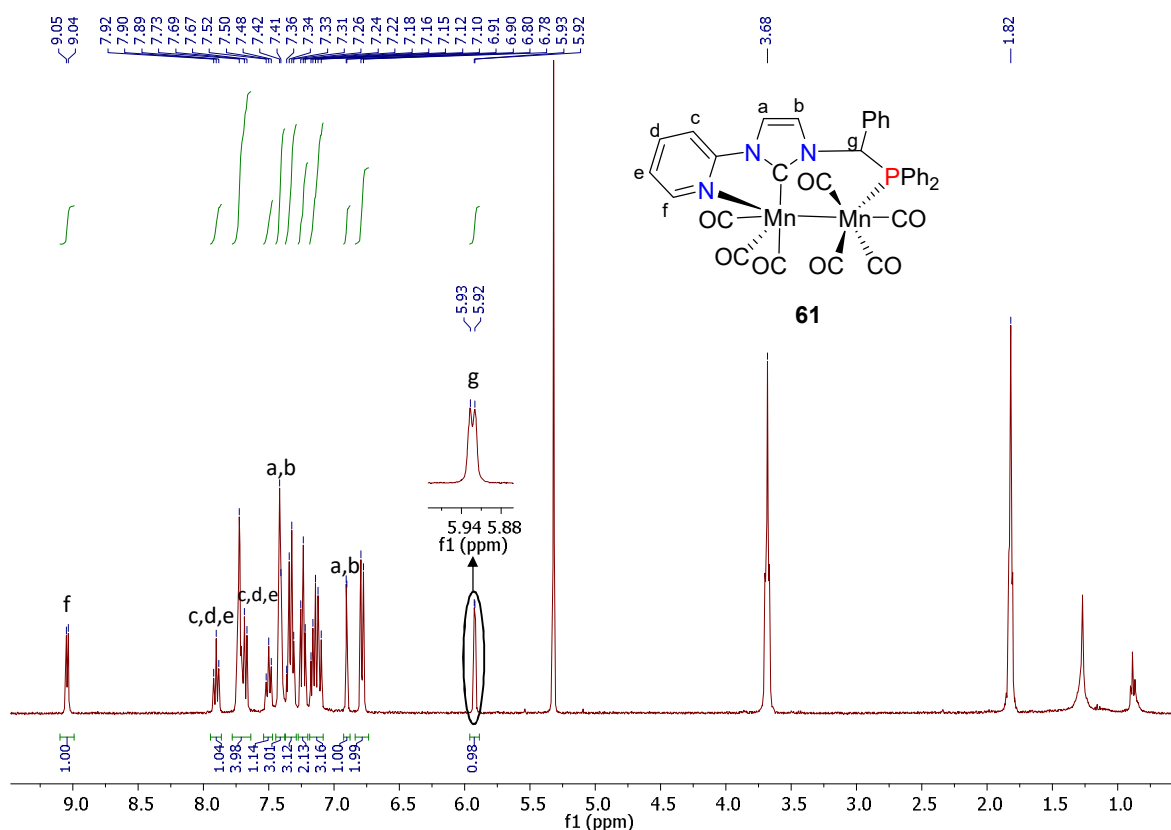


Figure 4.45. Spectre RMN ^1H du complexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}1\kappa^2\text{N},\hat{\text{C}};2\kappa^1\text{P-Ph}39)$ (**61**) (CD_2Cl_2 , 400.1 MHz, t.a.)

Le spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ montre en particulier sept signaux larges dans la zone δ 230-221 ppm, qui correspondent aux ligands carbonyles liés au manganèse(0). Les doublets à δ 215.2 ppm ($^2J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz) et à δ 69.2 ppm ($^1J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz) ont été attribués au carbone carbénique lié au métal et à l'atome de carbone du lien benzylidène (Figure 4.46). Les carbones en positions 4 et 5 de l'imidazole se trouvent à δ 123.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz) et δ 116.0 ppm (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz), les signaux de la pyridine se situent à δ 154.0 ppm pour la position 5, à δ 137.6, 119.4 et 111.8 ppm pour les positions 2 à 4. Les signaux des carbones quaternaires de la pyridine (δ 150.8 ppm) et du C_{ipso} phényl du bras (δ 132.9 ppm) et des groupements PPh_2 (δ 135.1 ppm (d, $^1J_{\text{CP}} = 28.5$ Hz), et δ 134.5 ppm (d, $^1J_{\text{CP}} = 35.3$ Hz)) se trouvent dans les zones classiques.

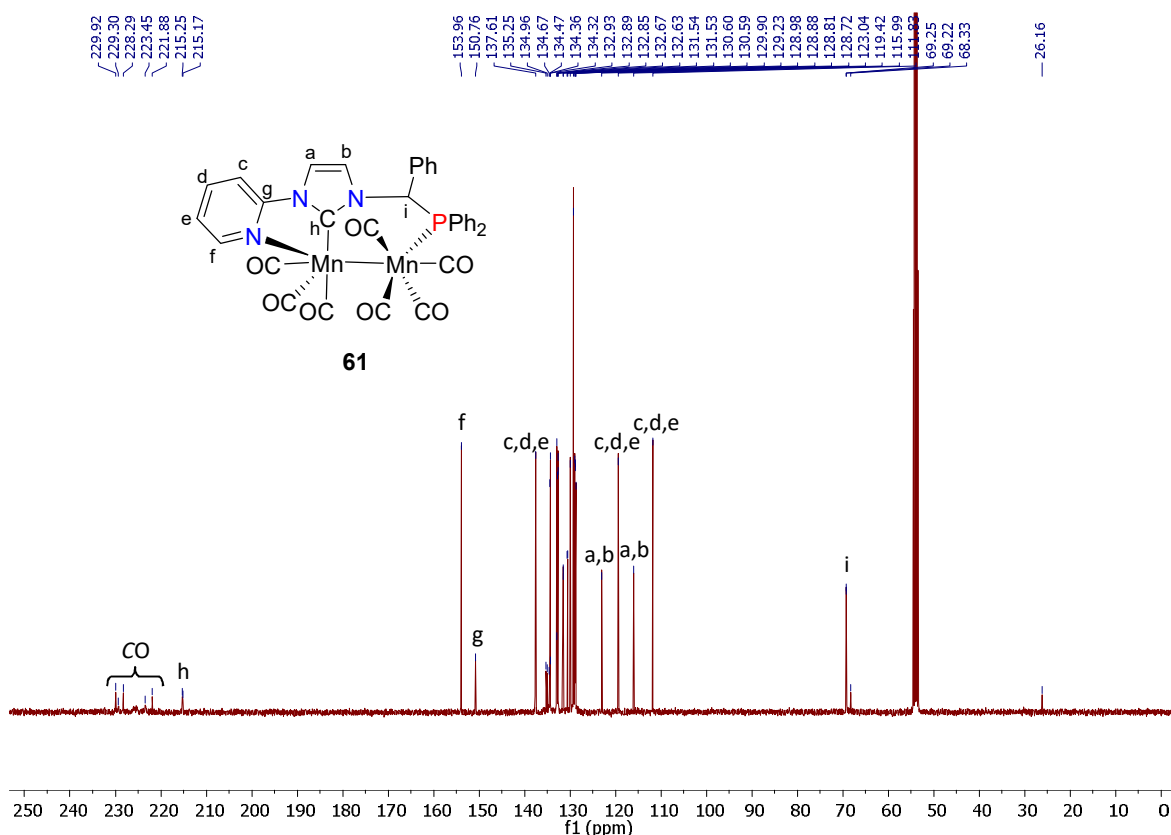


Figure 4.46. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-}1\kappa^2\text{N},\hat{\text{C}};2\kappa^1\text{P-Ph}39)$ (**61**) (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz, t.a.)

Dans leur ensemble, ces données de RMN indiquent clairement que les trois atomes donneurs dans $\text{Ph}39$ sont coordonnés au métal mais ce n'est que l'étude par diffraction des rayons X qui a permis de révéler la structure du complexe, certes à l'état solide. Une vue en perspective du complexe **61** est donnée dans la Figure 4.47. Une sélection de distances et d'angles interatomiques est donnée dans le Tableau 4.12.

Le complexe **61** est en fait un complexe bimétallique et si le ligand $\text{Ph}39$ est bien coordonné dans sa forme tridente, il pontage en fait les deux métaux. Ainsi, le carbène et la pyridine chélatent un premier manganèse, Mn1, tandis que le bras phosphoré se coordonne au second centre métallique Mn2. La distance Mn1–Mn2 (2.9584(3) Å), bien que légèrement plus longue que dans le précurseurs $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (2.9078(2) Å), est en accord avec l'existence d'un même type de liaison Mn–Mn covalente.³⁷ Trois et quatre ligands carbonyle, respectivement, viennent compléter les environnements finalement octaédriques de Mn1 et Mn2. La souplesse relative du métallacycle à six chaînons incluant la liaison Mn–Mn et le pont carbène-phosphine permet aux ligands équatoriaux d'être en conformation décalée. Cette structure a un caractère relativement unique dans le sens où c'est la première structure d'un complexe dinucléaire de manganèse incluant un ligand NHC. La distance Mn1–C1 (1.9701(17) Å) n'a cependant pas de caractère particulier, sa longueur étant du même ordre que celle de la liaison Mn-carbène dans le complexe **50** rencontré dans le paragraphe II.3 de ce chapitre.

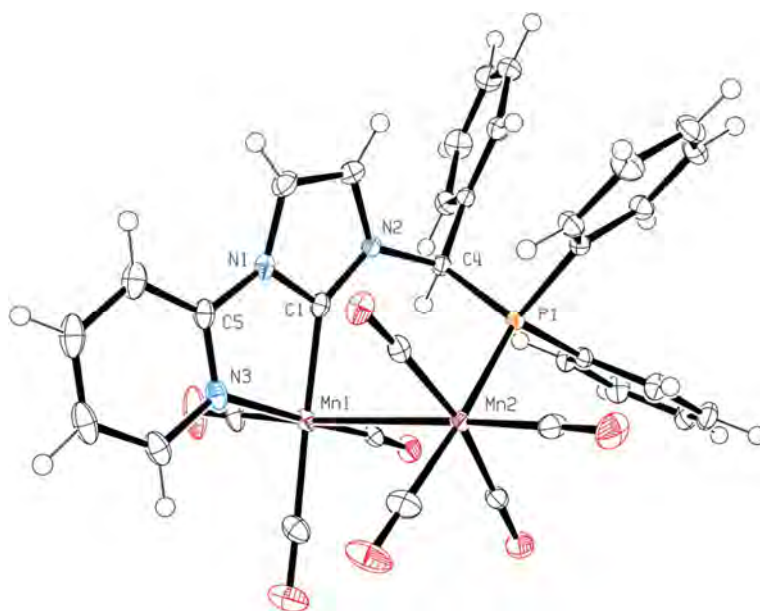


Figure 4.47. Vue en perspective du complexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-}1\kappa^2\text{N},\hat{\text{C}};2\kappa^1\text{P-Ph39})$ (**61**) (les ellipsoïdes thermiques sont montrées au niveau de probabilité de 30%)

Distance (Å)		Angle (°)	
C1-N1	1.376(2)	N3-Mn1-C1	77.44(6)
C1-N2	1.353(2)	N3-Mn1-C10	93.24(7)
C2-N1	1.390(2)	N3-Mn1-C20	175.99(8)
C2-C3	1.335(3)	N3-Mn1-C30	90.58(7)
C3-N2	1.406(2)	C1-Mn1-C10	164.93(8)
C4-P1	1.9124(16)	C1-Mn1-C20	100.58(7)
C10-O10	1.147(2)	C1-Mn1-C30	97.60(8)
C20-O20	1.160(2)	C10-Mn1-C20	89.40(8)
C30-O30	1.152(2)	C10-Mn1-C30	94.27(8)
C40-O40	1.152(2)	C20-Mn1-C30	86.21(8)
C50-O50	1.149(2)	P1-Mn2-C40	173.76(7)
C60-O60	1.145(2)	P1-Mn2-C50	92.26(6)
C70-O70	1.145(2)	P1-Mn2-C60	90.17(6)
Mn1-N3	2.0859(15)	P1-Mn2-C70	94.64(5)
Mn1-C1	1.9701(17)	C40-Mn2-C50	93.97(9)
Mn1-C10	1.8263(19)	C40-Mn2-C60	89.69(8)
Mn1-C20	1.7872(17)	C40-Mn2-C70	84.34(8)
Mn1-C30	1.7794(18)	C50-Mn2-C60	95.12(8)
Mn2-P1	2.3272(7)	C50-Mn2-C70	95.61(8)
Mn2-C40	1.8081(19)	C60-Mn2-C70	168.06(8)
Mn2-C50	1.8025(18)		
Mn2-C60	1.8444(18)		
Mn2-C70	1.8386(17)		
Mn1-Mn2	2.9584(3)		

Tableau 4.12. Sélection de distances (Å) et angles (°) interatomiques pour le complexe $\text{Mn}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-}1\kappa^2\text{N},\hat{\text{C}};2\kappa^1\text{P-Ph39})$ (**61**)

7) Synthèse et caractérisation du complexe de rhodium(III) $\text{RhI}_3(\kappa^3\text{P},\hat{\text{C}},\text{S}-\mathbf{40})$ (**63**)

La stratégie de synthèse ayant finalement conduit au complexe de Rh(III) $\text{RhI}_3(\kappa^3\text{P},\hat{\text{C}},\text{S}-\mathbf{40})$ portant le ligand pince $\text{P}\hat{\text{C}}\text{N}$ **Ph39** a été directement appliquée à la synthèse du complexe portant le ligand pince $\text{P}\hat{\text{C}}\text{S}$ **40**, sans toutefois chercher à isoler/caractériser les espèces intermédiaires. Ainsi, le sel d'imidazolium $[\mathbf{40-H}]\text{BF}_4$ précurseur de ce ligand a été opposé à $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ en solution dans le THF. Une solution de KHMDS a été ajoutée au milieu réactionnel à basse température, suivi de diiode et finalement un excès d'iodure de potassium. Cette procédure "en un seul pot" a permis d'obtenir le complexe $\text{RhI}_3(\kappa^3\text{P},\hat{\text{C}},\text{S}-\mathbf{40})$ (**63**) sous forme de poudre rouge-marron avec un rendement de 81% après la purification (Schéma 4.17).

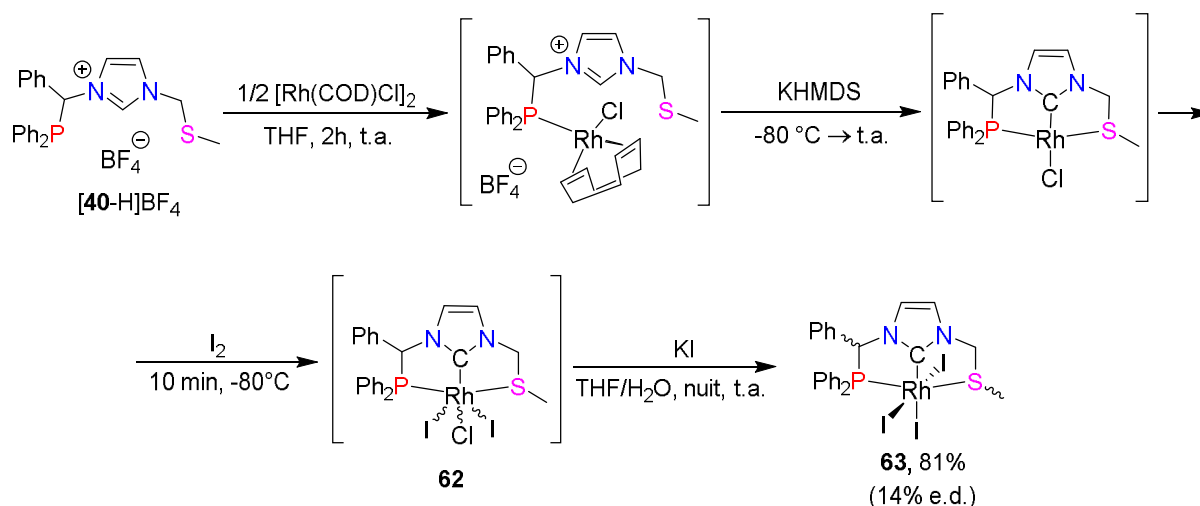


Schéma 4.17. Synthèse du complexe $\text{RhI}_3(\kappa^3\text{P},\hat{\text{C}},\text{S}-\mathbf{40})$ (**63**)

Ce complexe a été caractérisé par spectroscopie RMN multi-noyaux ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ met en évidence deux doublets à δ 68.8 ppm ($^1J_{\text{RhP}} = 119.9$ Hz) et δ 67.2 ppm ($^1J_{\text{RhP}} = 120.0$ Hz) attribués aux deux diastéréoisomères du complexe **63** qui se justifient par l'existence de deux centres stéréogéniques, à savoir l'atome de carbone du lien benzyldène et l'atome de soufre. Ainsi, la plupart des signaux dans les spectres ^1H et ^{13}C sont également dédoublés. Il en est ainsi pour les protons du pont méthylène et du groupement SMe qui apparaissent respectivement sous la forme de deux signaux AB centrés à δ 5.30 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 11.8$ Hz) et δ 5.34 ppm ($^2J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz) et de deux singulets à δ 3.22 ppm et δ 3.20 ppm (Figure 4.48). L'intégration de la partie bas champ des systèmes AB conduit à un rapport 1:0.75 entre les deux diastéréoisomères, soit un excès diastéréoisomérique de *ca.* 14%. On peut également repérer les protons de la position benzylique qui sont des singulets larges à δ 6.90 et δ 6.86 ppm, les protons en positions 4 et 5 de l'imidazole se situent à δ 7.79 et δ 7.45 ppm.

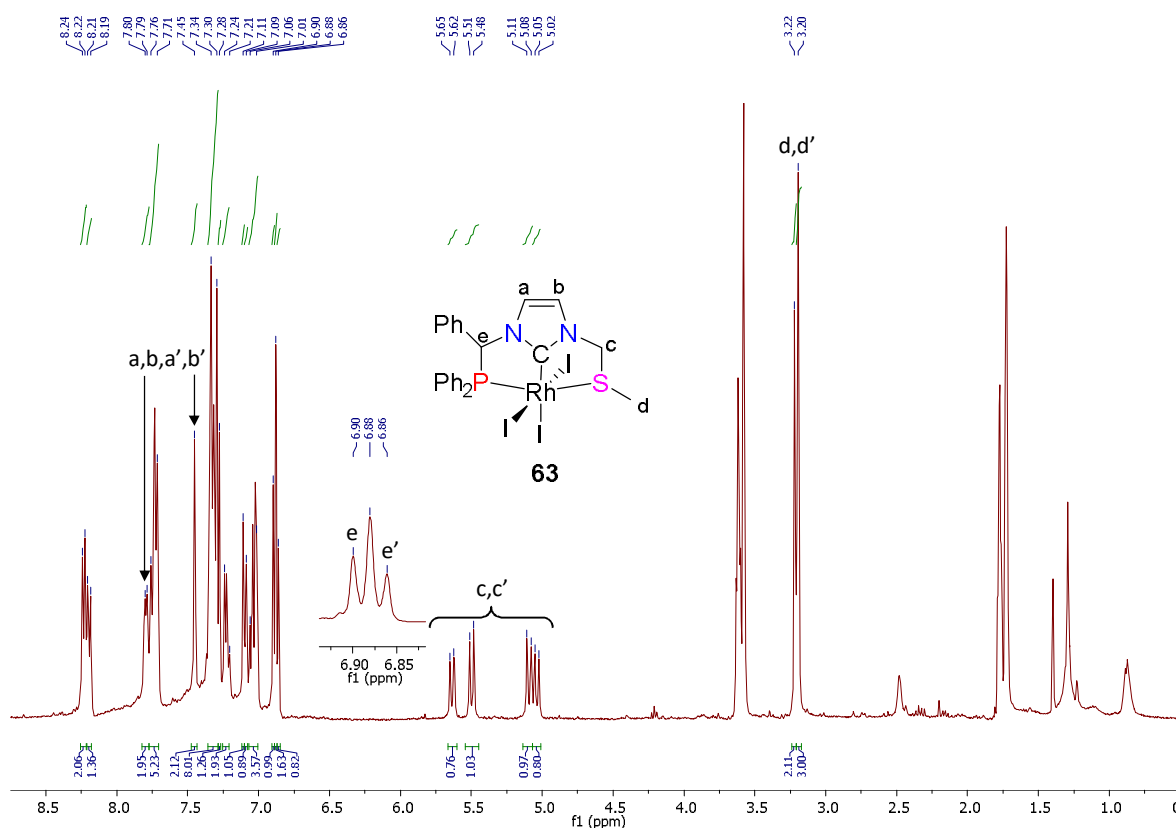


Figure 4.48. Spectre RMN ^1H du complexe $\text{RhI}_3(\kappa^3\text{P}, \text{C}, \text{S}-40)$ (**63**) ($\text{THF}-d_8$, 400.1 MHz, t.a.) (les signaux x' correspondent au second isomère observable)

Parallèlement, l'analyse du spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ met en évidence deux doublets à δ 179.6 ($^1J_{\text{RhC}} = 17.5$ Hz) et δ 179.2 ppm ($^1J_{\text{RhC}} = 16.8$ Hz) pour les atomes de carbone carbéniques et deux doublets à δ 69.0 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 34.6$ Hz) et δ 68.0 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 34.6$ Hz) pour les atomes de carbone du lien benzylidène (Figure 4.49). On peut également distinguer les atomes de carbone du pont CH_2 à δ 60.3 ppm et δ 59.9 ppm et ceux du groupement CH_3 à δ 29.0 ppm et 26.4 ppm. Les signaux des carbones de l'imidazolyliène se situent à δ 122.8, 122.7 et 122.3 ppm. On retrouve les signaux des carbones quaternaires des groupements phényl du pont benzylidène à δ 133.2 et fragment PPh_2 à δ 140.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 17.2$ Hz) et 140.5 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 16.8$ Hz).

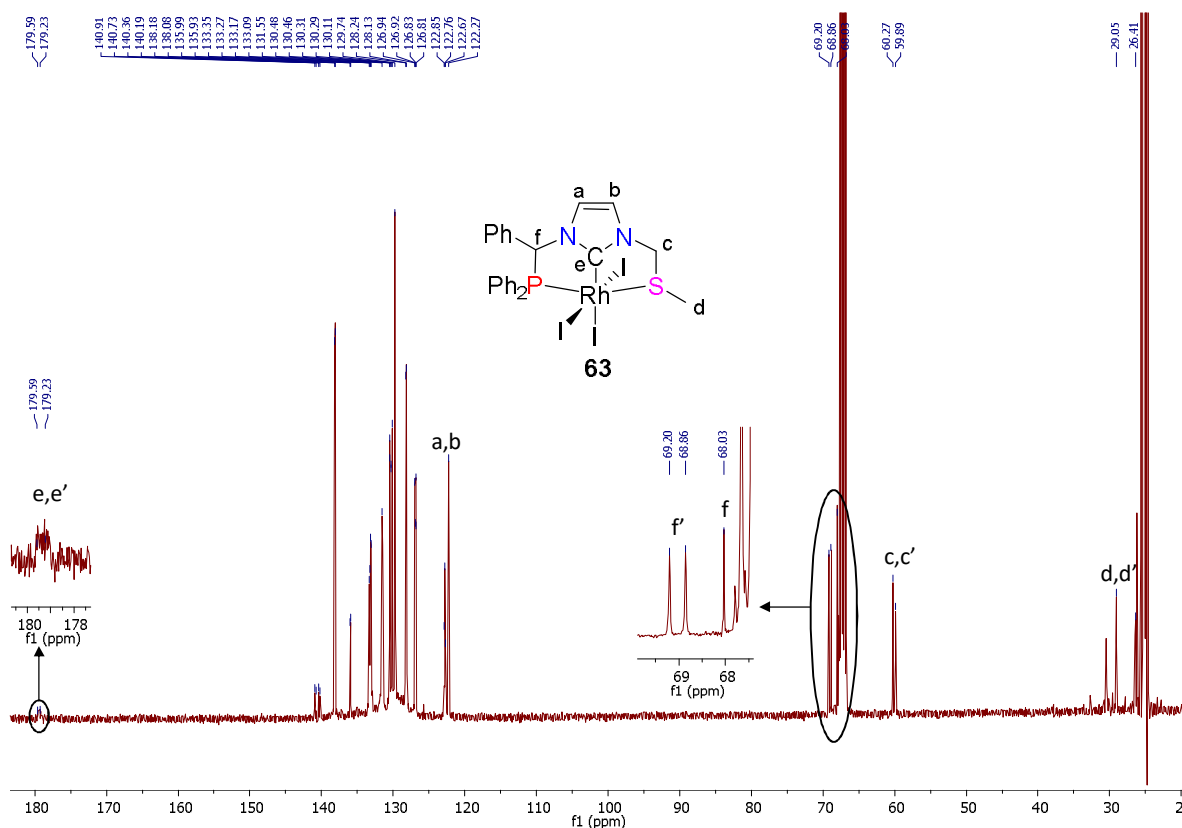


Figure 4.49. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{RhI}_3(\kappa^3\text{P}, \hat{\text{C}}, \text{S}-40)$ (**63**) ($\text{THF}-d_8$, 100.6 MHz, t.a.) (les signaux x' correspondent au second isomère observable)

Malgré tous nos efforts, nous n'avons jamais pu obtenir de monocristaux de ce complexe.

IV. Synthèse et caractérisation du complexe de palladium(II) $[\text{Pd}(\kappa^4\text{P}, \hat{\text{C}}, \hat{\text{C}}, \text{P}-43)](\text{BF}_4)_2$ (**[64]** $(\text{BF}_4)_2$)

Le complexe $[\text{Pd}(\kappa^4\text{P}, \hat{\text{C}}, \hat{\text{C}}, \text{P}-43)](\text{BF}_4)_2$ (**[64]** $(\text{BF}_4)_2$) a été synthétisé par réaction du sel d'imidazolium **[43-2H]** $(\text{BF}_4)_2$ avec le précurseur métallique $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, en présence de K_2CO_3 pour libérer *in situ* les fonctions carbènes (Schéma 4.18). Il est à noter que le ligand acétate coordonné aurait pu jouer le rôle de base interne mais ça n'a pas été le cas et l'ajout de K_2CO_3 s'est révélé nécessaire. Le complexe de palladium(II) $[\text{Pd}(\kappa^4\text{P}, \hat{\text{C}}, \hat{\text{C}}, \text{P}-43)](\text{BF}_4)_2$ (**[64]** $(\text{BF}_4)_2$) a été isolé après un traitement adéquat du brut réactionnel sous forme de poudre rouge avec un rendement de 85%.

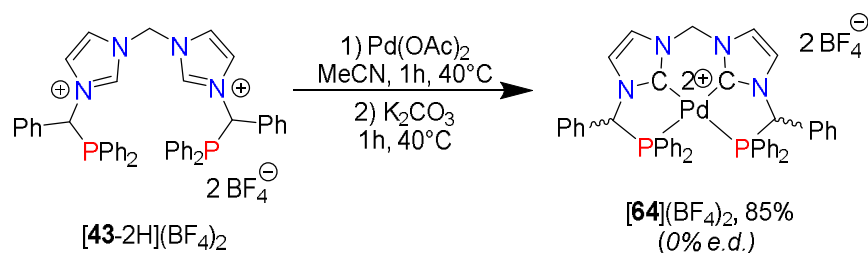


Schéma 4.18. Synthèse du complexe $\text{Pd}(\kappa^4\text{P}, \tilde{\text{C}}, \tilde{\text{C}}, \text{P}-\mathbf{43})$ (**[64]** $(\text{BF}_4)_2$)

Le complexe **[64]** $(\text{BF}_4)_2$ a été caractérisé complètement par spectroscopie RMN. Le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a fait d'emblée apparaître deux singulets à δ 60.8 ppm et δ 59.5 ppm qui peuvent s'expliquer par la présence des deux atomes de carbone stéréogéniques dans la molécule et donc l'existence de deux diastéréoisomères discernables par RMN, la forme *meso* et la forme racémique. Ainsi, pratiquement tous les signaux des protons et des carbones (Figure 4.50) sont dédoublés dans les spectres ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Dans le spectre RMN ^1H , on ne peut distinguer que les signaux des imidazolyliènes à δ 7.91, 7.87, 7.67 et 7.65 ppm, les protons des positions benzyliques et les ponts mésitylène se situant dans le multiplet situé entre 6.87 et 6.80 ppm.

Le spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ est sans doute le plus informatif puisqu'il montre clairement quatre doublets à δ 169.5 ($^2J_{\text{PC}} = 14.9$ Hz), 168.9 ($^2J_{\text{PC}} = 15.3$ Hz), 168.2 ($^2J_{\text{PC}} = 15.2$ Hz) et 167.6 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 15.5$ Hz) pour les atomes de carbone carbéniques, deux doublets à δ 68.6 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz) et δ 68.5 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 5.5$ Hz) pour les ponts benzylidène et deux singulets à δ 66.1 ppm et δ 66.0 ppm pour le pont méthylène attribuables à chacun des isomères. Les carbones quaternaires des groupements phényl du bras se situent à δ 134.1 et 134.0 ppm alors que ceux des fragments phosphine se trouvent à δ 127.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 47.1$ Hz), 126.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 51.5$ Hz), 125.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 48.3$ Hz) et 124.3 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 48.3$ Hz).

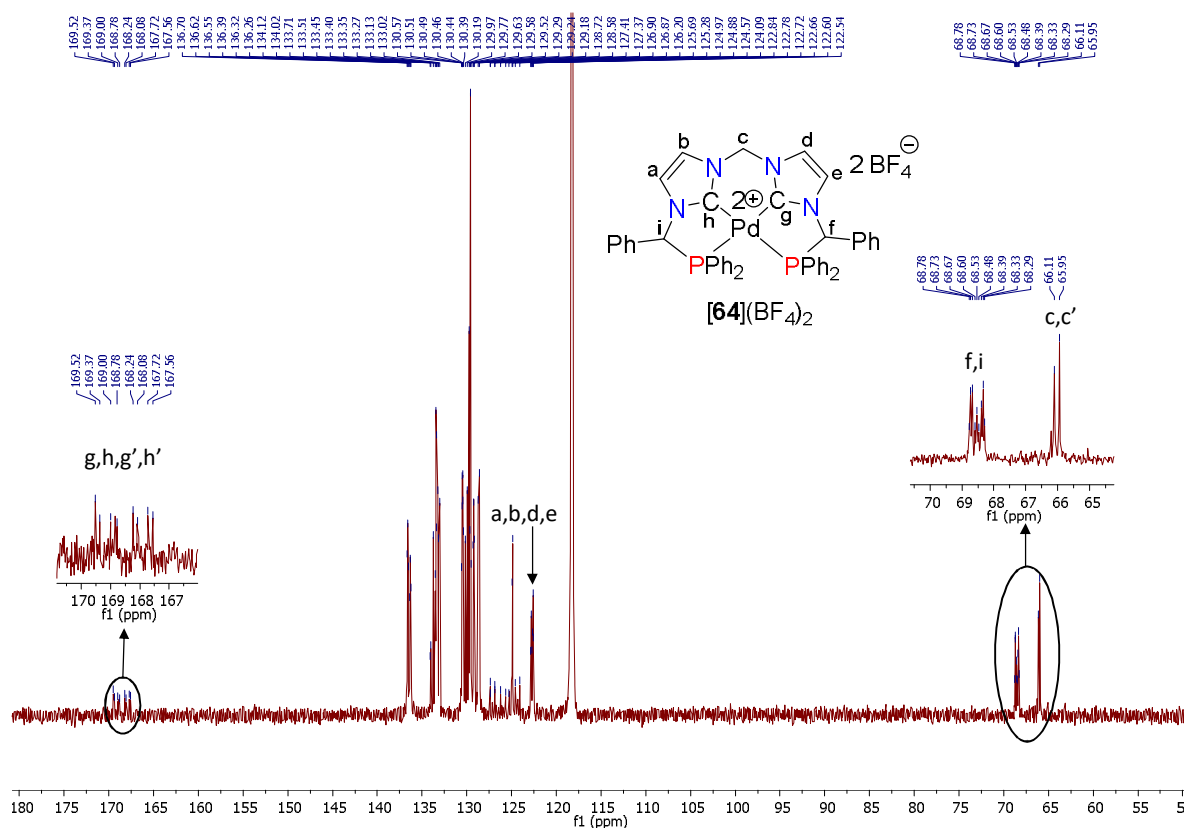


Figure 4.50. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe $\text{Pd}(\kappa^4\text{P}, \hat{\text{C}}, \hat{\text{C}}, \text{P}-\mathbf{43})$ ($[\mathbf{64}](\text{BF}_4)_2$) (CD_3CN , 100.6 MHz, t.a.)

Malgré tous nos efforts, nous n'avons jamais pu obtenir le complexe $[\mathbf{64}](\text{BF}_4)_2$ sous la forme de monocristaux. Par ailleurs, toutes nos tentatives pour séparer les diastéréoisomères par chromatographie sur colonne, afin d'éventuellement faciliter la cristallisation de l'une ou l'autre des espèces pures, se sont révélées infructueuses.

V. Conclusion

La chimie de coordination de ces nouveaux ligands polydents (bidentes, tridentes et même tétradentes) phosphine-NHC a été étudiée avec des métaux de transition de la première (Mn, Ni, Cu) et de la deuxième (Rh, Pd) ligne du tableau périodique des éléments. Les complexes sont synthétisés de deux façons différentes : i) par génération du carbène avec une base puis réaction avec le précurseur métallique ou ii) par pré-coordination du métal sur l'atome de phosphore et formation du NHC avec un ajout de base.

Le ligand bidente phosphine-NHC $^{\text{Ph, Mes}}\mathbf{28}$ a permis de synthétiser des complexes de Rh(I), de Pd(II) et de Mn(I) avec le ligand ayant un mode de coordination chélatant $\kappa^2\text{-P}, \hat{\text{C}}$.

Ce ligand tridente phosphine-NHC-pyridine $^{\text{Ph}}\mathbf{39}$ peut aussi être coordonné au métal selon d'autres modes de coordination, soit dans un mode coordination chélatant $\kappa^2\text{-P}, \hat{\text{C}}$ pour obtenir des complexes de Pd(0) et de Pd(II) dans lesquels la pyridine reste pendante et ne se

coordonne pas au centre métallique, soit dans un mode de type pince $\kappa^3\text{-P},\hat{\text{C}},\text{N}$ pour les complexes de Pd(II), de Rh(I), de Rh(III) et de Ni(II), soit selon un mode de coordination pontant original entre deux atomes métalliques. Ceux-ci peuvent être connectés par une interaction métalophile comme dans le cas du complexe de Cu(I) ou par une liaison covalente comme dans le complexe de Mn(0). De plus, pour le complexe de cuivre(I), on retrouve deux ligands coordonnés chacun en tête-à-tête à un atome de cuivre par la pyridine et le NHC et au second par la phosphine alors que pour le complexe de manganèse(0), un seul ligand est coordonné aux deux atomes de manganèse par la pyridine et le NHC pour le premier atome de manganèse et par la phosphine pour le second.

Des essais préliminaires avec les ligands **40** de type PCS et tétradente **43** ont permis d'obtenir un complexe de Rh(III) avec un mode de coordination de type pince et un complexe de palladium(II) avec une coordination chélatante $\kappa^4\text{-P},\hat{\text{C}},\hat{\text{C}},\text{P}$.

VI. Bibliographie

- (1) Brill, M.; Marrwitz (née Eisenhauer), D.; Rominger, F.; Hofmann, P. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 775, 137–151.
- (2) Benhamou, L.; Vujkovic, N.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2010**, 29 (11), 2616–2630.
- (3) Zhang, Y.; César, V.; Storch, G.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (25), 6482–6486.
- (4) Ruamps, M.; Lugan, N.; César, V. *Organometallics* **2017**, 36 (5), 1049–1055.
- (5) Barthes, C.; Bijani, C.; Lugan, N.; Canac, Y. *Organometallics* **2017**, ASAP.
- (6) Benaissa, I.; Taakili, R.; Lugan, N.; Canac, Y. *Dalton Trans* **2017**, 46, 12293–12305.
- (7) Darensbourg, D. J.; Ganguly, P.; Billodeaux, D. R. *Organometallics* **2004**, 23 (25), 6025–6030.
- (8) Stanton, C. J.; Vandezande, J. E.; Majetich, G. F.; Schaefer, H. F.; Agarwal, J. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (19), 9509–9512.
- (9) Agarwal, J.; Stanton III, C. J.; Shaw, T. W.; Vandezande, J. E.; Majetich, G. F.; Bocarsly, A. B.; Schaefer III, H. F. *Dalton Trans* **2015**, 44 (5), 2122–2131.
- (10) Agarwal, J.; Shaw, T. W.; Stanton, C. J.; Majetich, G. F.; Bocarsly, A. B.; Schaefer, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 5152–5155.
- (11) Nägele, P.; Herrlich (née Blumbach), U.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Organometallics* **2013**, 32 (1), 181–191.
- (12) Lee, J.-Y.; Shen, J.-S.; Tzeng, R.-J.; Lu, I.-C.; Lii, J.-H.; Hu, C.-H.; Lee, H. M. *Dalton Trans* **2016**, 45 (25), 10375–10388.
- (13) Plikhta, A.; Pöthig, A.; Herdtweck, E.; Rieger, B. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (19), 9517–9528.
- (14) Lee, H. M.; Zeng, J. Y.; Hu, C.-H.; Lee, M.-T. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (21), 6822–6829.
- (15) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C.; Pape, T. *Organometallics* **2006**, 25 (25), 5927–5936.
- (16) Phillips, A. D.; Bolaño, S.; Bosquain, S. S.; Daran, J.-C.; Malacea, R.; Peruzzini, M.; Poli, R.; Gonsalvi, L. *Organometallics* **2006**, 25 (9), 2189–2200.
- (17) Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (14), 5530–5534.
- (18) Fuku-en, S.; Yamamoto, J.; Kojima, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Lett.* **2014**, 43 (4), 468–470.
- (19) Zeng, J. Y.; Hsieh, M.-H.; Lee, H. M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690 (24–25), 5662–5671.
- (20) Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J Chem Soc Dalton Trans* **1984**, 7, 1349–1356.
- (21) Roddick, D. M.; Zargarian, D. *Inorganica Chim. Acta* **2014**, 422, 251–264.
- (22) Baho, N.; Zargarian, D. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (18), 7621–7632.
- (23) Brown, D. H.; Skelton, B. W. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (35), 8849–8858.
- (24) MaGee, K. D. M.; Travers, G.; Skelton, B. W.; Massi, M.; Payne, A. D.; Brown, D. H. *Aust. J. Chem.* **2012**, 65 (7), 823.
- (25) Borré, E.; Dahm, G.; Aliprandi, A.; Mauro, M.; Dagorne, S.; Bellemin-Laponnaz, S. *Organometallics* **2014**, 33 (17), 4374–4384.
- (26) Zhou, Y.; Xi, Z.; Chen, W.; Wang, D. *Organometallics* **2008**, 27 (22), 5911–5920.
- (27) Xi, Z.; Zhang, X.; Chen, W.; Fu, S.; Wang, D. *Organometallics* **2007**, 26 (26), 6636–6642.
- (28) Haslinger, S.; Kück, J. W.; Anneser, M. R.; Cokoja, M.; Pöthig, A.; Kühn, F. E. *Chem. - Eur. J.* **2015**, 21 (49), 17860–17869.
- (29) Cheisson, T.; Auffrant, A. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (35), 13399–13409.

- (30) Domyati, D.; Hope, S. L.; Latifi, R.; Hearn, M. D.; Tahsini, L. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (22), 11685–11693.
- (31) Kühnel, E.; Shishkov, I. V.; Rominger, F.; Oeser, T.; Hofmann, P. *Organometallics* **2012**, *31* (22), 8000–8011.
- (32) Venkatachalam, G.; Heckenroth, M.; Neels, A.; Albrecht, M. *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92* (6), 1034–1045.
- (33) Furst, M. R. L.; Cazin, C. S. J. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (37), 6924–6925.
- (34) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Kleinhenz, S.; Light, M. E.; Hursthouse, M. B.; Eastham, G. *Organometallics* **2001**, *20* (10), 2027–2031.
- (35) Deißler, C.; Rominger, F.; Kunz, D. *Dalton Trans.* **2009**, *35*, 7152–7167.
- (36) Serin, S. C.; Pick, F. S.; Dake, G. R.; Gates, D. P. *Inorg. Chem.* **2016**, *55* (13), 6670–6678.
- (37) Farrugia, L. J.; Mallinson, P. R.; Stewart, B. *Acta Crystallogr. B* **2003**, *59* (2), 234–247.

Chapitre 5

I. Introduction	199
II. Etude de la réactivité de complexes de palladium(II) à ligand phosphore-NHC bidente et activation de la liaison C–H de l'acétonitrile.....	199
III. Etude de la réactivité d'un complexe de manganèse(I) à ligand phosphine-NHC bidente et activation du dihydrogène	209
IV. Catalyse d'hydrogénation d'acétophénone par un complexe de manganèse(I) $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}^{\text{Ph, Mes}}\text{28})]$ (50)	217
V. Conclusion.....	219
VI. Bibliographie.....	221

Chapitre 5 : Réactivité de complexes de Pd(II) et Mn(I) à ligand phosphine-NHC au regard de l'activation de liaisons C–H et H–H

I. Introduction

Le point commun entre tous les ligands synthétisés à partir des complexes méthylènegphosphonium de manganèse(I) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-R}_2\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{BF}_4$ (**[^R21]** BF_4) est la présence d'un groupement phényl sur le lien unissant la partie phosphine à la partie carbène N-hétérocycliques : $[\text{P}]\text{-C}(\text{H})\text{Ph}\text{-}[\text{NHC}]\text{-X}$. Si, comme nous l'avons vu, la présence de ce groupement phényl – avec pour conséquence la création d'un centre stéréogène – a pu quelque fois compliquer les analyses, nous avons considéré qu'il devait augmenter l'acidité du proton géminal ou, en d'autres termes, stabiliser une espèce anionique "benzylure" dont la réactivité était à découvrir (Schéma 5.1). En fond de pensée, un choix judicieux du fragment métallique pouvait conduire à des espèces tout à fait inusuelles qui pourraient être vues comme des complexes d'ylure de phosphore métallasubstitué,¹ ou des complexes zwitterioniques présentant un caractère de paire de Lewis frustrée,² parmi d'autres.

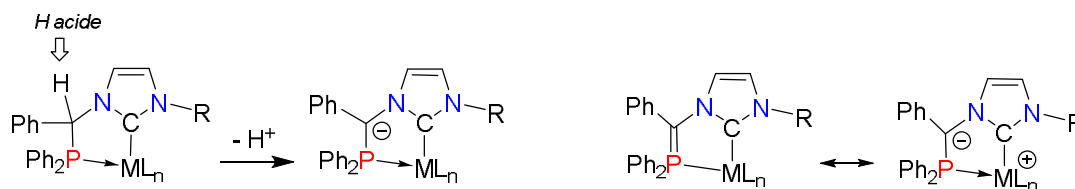


Schéma 5.1. Déprotonation de la position benzylique du bras du ligand phosphine

Nous décrivons dans ce dernier chapitre une somme de résultats préliminaires qui restent à consolider en vue d'une publication mais qui, comme nous le montrerons, offre des perspectives solides en regard de l'activation des liaisons C–H et H–H, vraisemblablement par un nouveau type de coopération métal-ligand, exploitée dans le cas de complexe du Mn(I) en catalyse d'hydrogénation de cétones.

II. Etude de la réactivité de complexes de palladium(II) à ligand phosphore-NHC bidentate et activation de la liaison C–H de l'acétonitrile

Le complexe phosphine-NHC cationique de Pd(II) $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}\text{-Ph, Mes } \mathbf{28})]\text{BF}_4$, **[48]** BF_4 , jaune pâle, réagit à -80°C dans le THF avec le KHMDS pour donner une solution rouge intense (Schéma 5.2). Cette couleur peut persister pendant quelques heures à basse

température mais au-dessus de 0 °C, la solution perd rapidement sa coloration rouge et l'analyse du produit obtenu par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre la formation d'un mélange de nombreux composés.

Cette espèce a été dans un premier temps piégée par ajout d'iodure de méthane pour un complexe jaune avec un rendement compris entre 72% et 74% selon la nature du contre-anion que l'on considère, I^- ou BF_4^- .

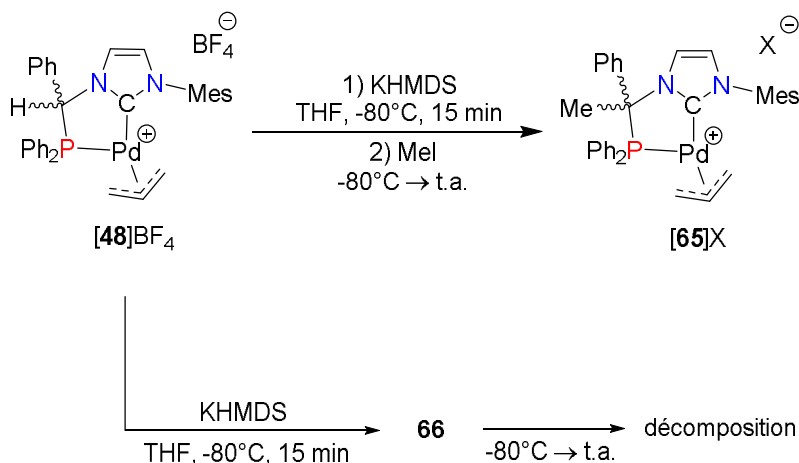


Schéma 5.2. Déprotonation du complexe $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}\text{-Ph, Mes} \mathbf{28})\text{BF}_4$ (**[48]BF₄**) et alkylation avec MeI

Ce complexe a pu être caractérisé en spectroscopie RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et spectrométrie de masse. Le spectre du complexe **[65]X** en RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ met en évidence un seul singulet à δ 75.0 ppm. Les signaux pertinents du spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ concernent le carbone quaternaire en position benzylique observé à δ 67.4 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 32.2$ Hz) et celui du groupement méthyl situé sur le lien à δ 24.6 ppm ainsi que le signal du carbène à δ 179.0 ppm (d, $^2J_{\text{PC}} = 22.1$ Hz). On retrouve également les signaux du groupement allyl à δ 120.7 ppm pour le CH et à δ 71.6 et 68.0 ppm pour les CH_2 . Les autres résonances sont similaires à ceux du complexe initial **[48]BF₄**, c'est-à-dire les signaux de l'imidazole se situent à δ 124.9 et 121.1 ppm, ceux du mésityl à δ 21.2, 18.2 et 18.0 ppm pour les CH_3 en position *para* et *ortho* respectivement, à δ 126.2 et 125.4 ppm pour les CH aromatiques et à δ 140.3, 136.9 et 134.8 ppm pour carbones quaternaires. Les carbones *ipso* des groupements phényl se situent à δ 138.1 ppm pour le bras benzylidène et à δ 137.7 ppm (d, $^1J_{\text{PC}} = 35.5$ Hz) pour le fragment PPh_2 .

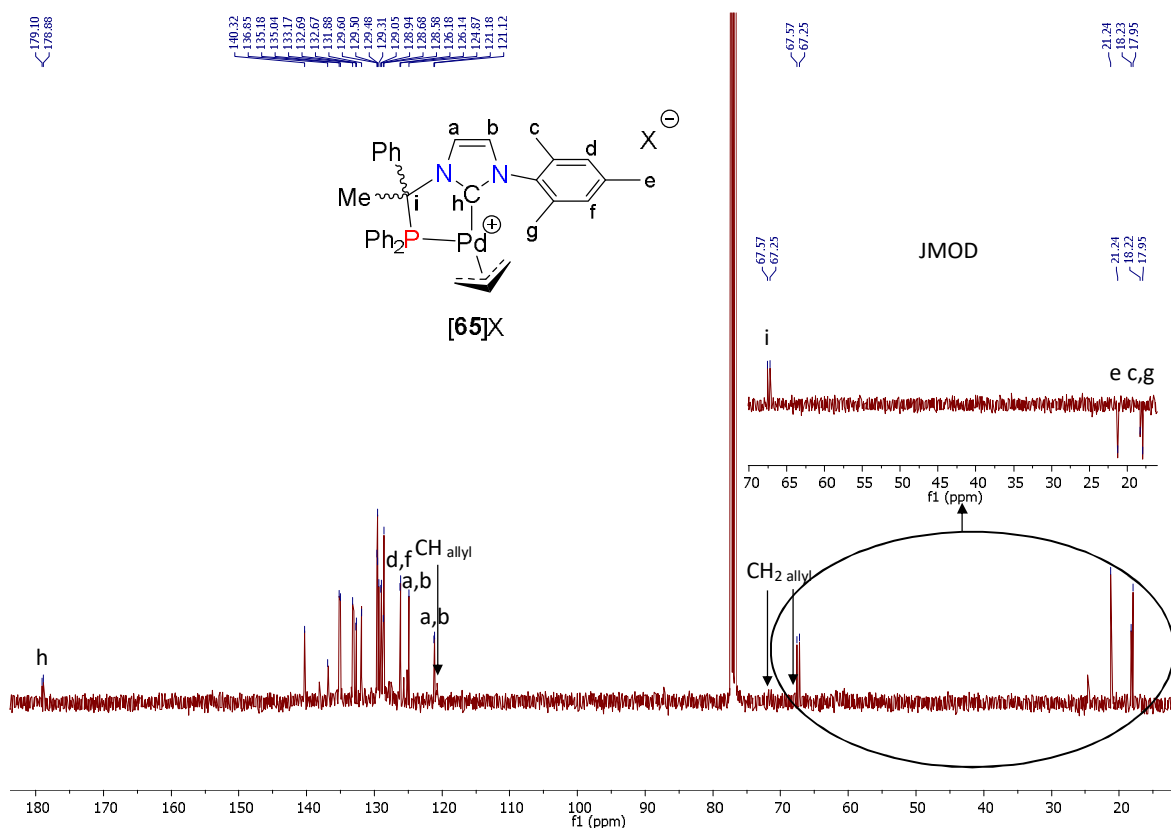


Figure 5.1. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe de palladium(II) méthylé **[65]X** (CDCl₃, 100.6 MHz, t.a.)

La plupart des signaux en spectre RMN ^1H sont élargis, ce qui suggère un processus dynamique à température ambiante lié à la rotation du ligand allyl (Figure 5.2). Néanmoins, dans le spectre RMN ^1H , on peut toutefois constater la disparition du signal du proton de la position benzylique de **[48]BF₄** (δ 7.23–7.19 ppm) et l'observation d'un nouveau singulet large à δ 2.39 ppm attribuable au groupement méthyl maintenant présent dans le pont. On retrouve les signaux du groupement allyl à δ 5.26 ppm pour le CH et à δ 4.06 (1H), 3.21 (1H) et 2.70 (2H) ppm pour les CH₂. Les protons en position 4 et 5 de l'imidazolylidène sont observés à δ 7.65 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz) et 7.40 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz), ceux du mésityl à δ 2.43, 2.13 et 2.06 ppm pour les CH₃ en position *para* et *ortho* respectivement, à δ 6.78 ppm pour les CH aromatiques.

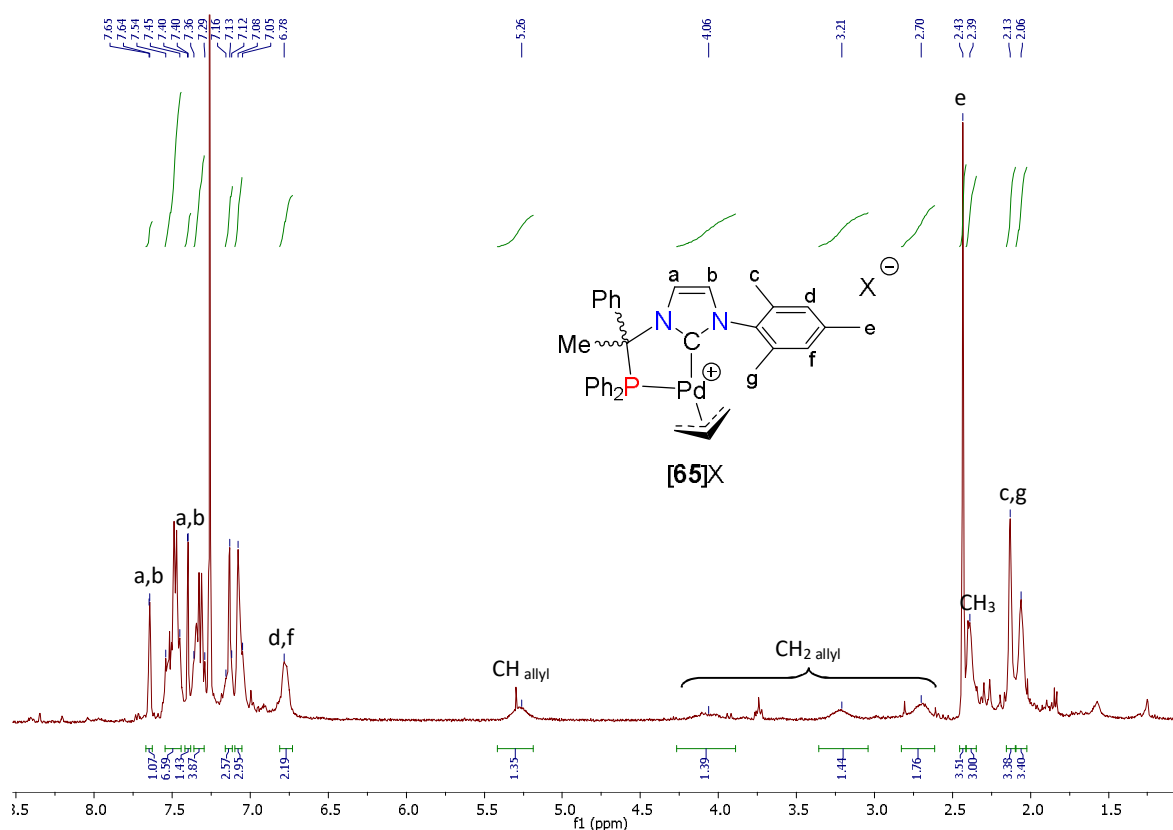


Figure 5.2. Spectre RMN ^1H du complexe de palladium(II) méthylé **[65]**X (CDCl_3 , 400.1 MHz, t.a.)

La spectrométrie de masse confirme la formulation du complexe **[65]**⁺ avec un pic très largement majoritaire à m/z 621.8.

Malgré tous nos efforts, nous n'avons toutefois jamais pu obtenir de monocristaux du complexe **[65]**X.

Constatant que le complexe résultant de la déprotonation de **[48]**BF₄, **66**, était particulièrement labile thermiquement mais restait stable à basse température, la réaction a été conduite directement dans un tube RMN dans le THF-*d*₈ à -80°C et le produit de réaction a été analysé par RMN multi-noyaux.

En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, on observe pour **66** un seul singulet à δ 29.6 ppm, blindé d'environ 30 ppm par rapport au produit de départ **[48]**BF₄ (δ 61.5 et 62.1 ppm dans le CDCl_3). Toujours par rapport à **[48]**BF₄, on ne retrouve plus qu'un seul groupe de signaux attribuable au ligand allyl à δ 4.90 ppm pour le CH central et à δ 3.74, 2.66 et 2.21 ppm pour les fragments CH₂ dans le spectre de RMN ^1H (Figure 5.3). Les signaux des protons du squelette arrière de l'imidazolyliène se retrouvent fortement déplacés vers les bas champs, à δ 6.05 et 5.70 ppm, par rapport à ceux du précurseur **[48]**BF₄ (δ 7.94-7.79 ppm pour les deux isomères). Les signaux du groupement mésityl sont observés à δ 2.37, 2.06 et 1.93 ppm pour les substituants méthyles et à δ 7.06 et 7.05 ppm pour les protons aromatiques.

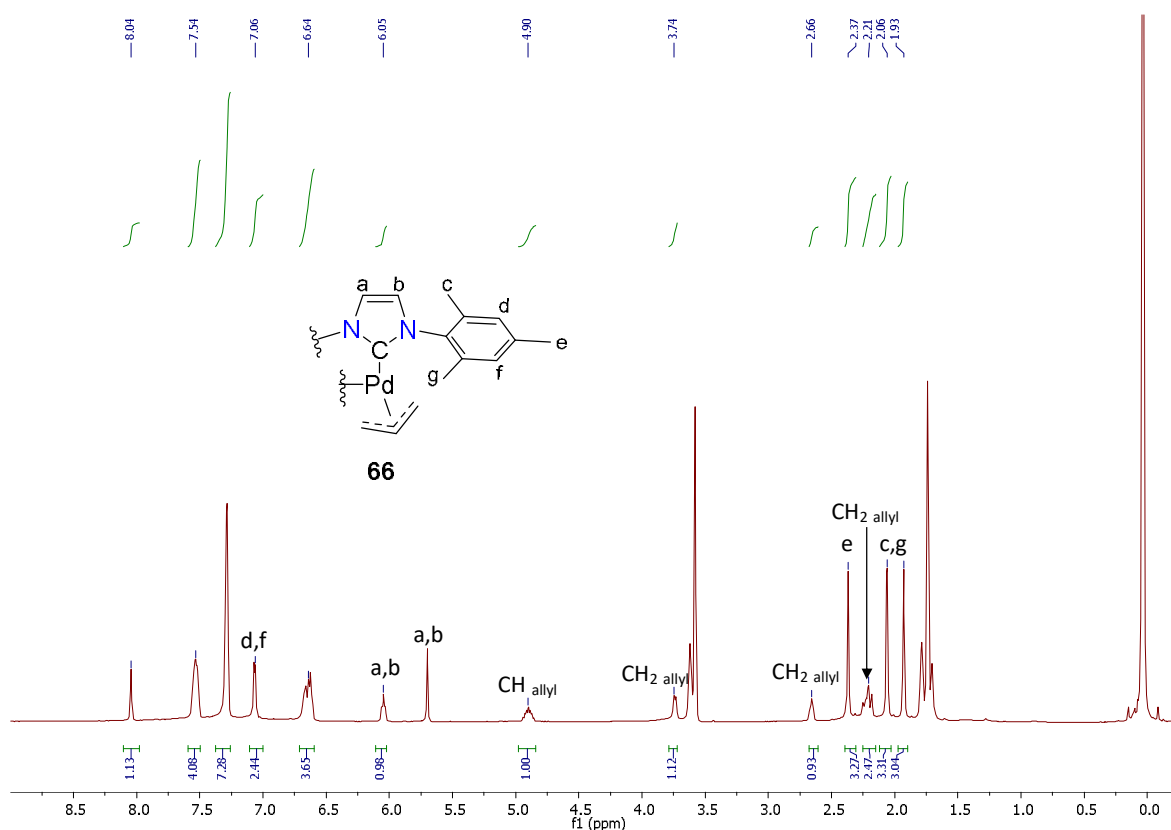


Figure 5.3. Spectre RMN ^1H du complexe de palladium(II) **66** ($\text{THF-}d_8$, 500.3 MHz, -80°C)

L'observation clé se trouve dans le spectre de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ avec l'absence du signal caractéristique du CH du lien benzylidène originellement à δ 65.0 ppm dans **[48]** BF_4 et l'observation du signal d'un carbone quaternaire à δ 62.6 ppm présentant une large constante de couplage $^1J_{\text{PC}}$ de 31.9 Hz (Figure 5.4). Ce signal est attribué à l'atome de carbone unissant les fragments phosphine et NHC. On observe toujours le signal de l'atome de carbone carbénique dans une zone bien caractéristique, à δ 171.6 ppm (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 17.9 Hz), mais il apparaît toutefois significativement déplacé vers les hauts champs par rapport à **[48]** BF_4 (δ 179 ppm). Les signaux du ligand allyl à δ 117.4 (CH), 58.7 et 55.6 ppm (CH_2) et les pics correspondant aux carbones du squelette arrière de l'imidazolylidène à δ 120.8 et 113.8 ppm sont également toujours présents. Enfin, les atomes de carbone du groupement mésityl sont observés à δ 21.3, 18.3 et 18.2 ppm pour les méthyles, à δ 119.8 et 119.6 ppm pour les CH aromatiques et à δ 139.5, 139.4, 136.9 et 136.6 ppm pour les positions quaternaires. Les carbones *ipso* des groupements phényle se situent à δ 142.2 ppm (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 7.1 Hz) pour le bras benzylidène et à δ 136.2 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 18.4 Hz) et 135.8 ppm (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 19.2 Hz) pour le fragment PPh_2 . Le fait de non-équivalence des signaux des unités mésityl et PPh_2 malgré la disparition du centre stéréogène peut s'expliquer par le blocage de la rotation du ligand π -allyl à -80°C .

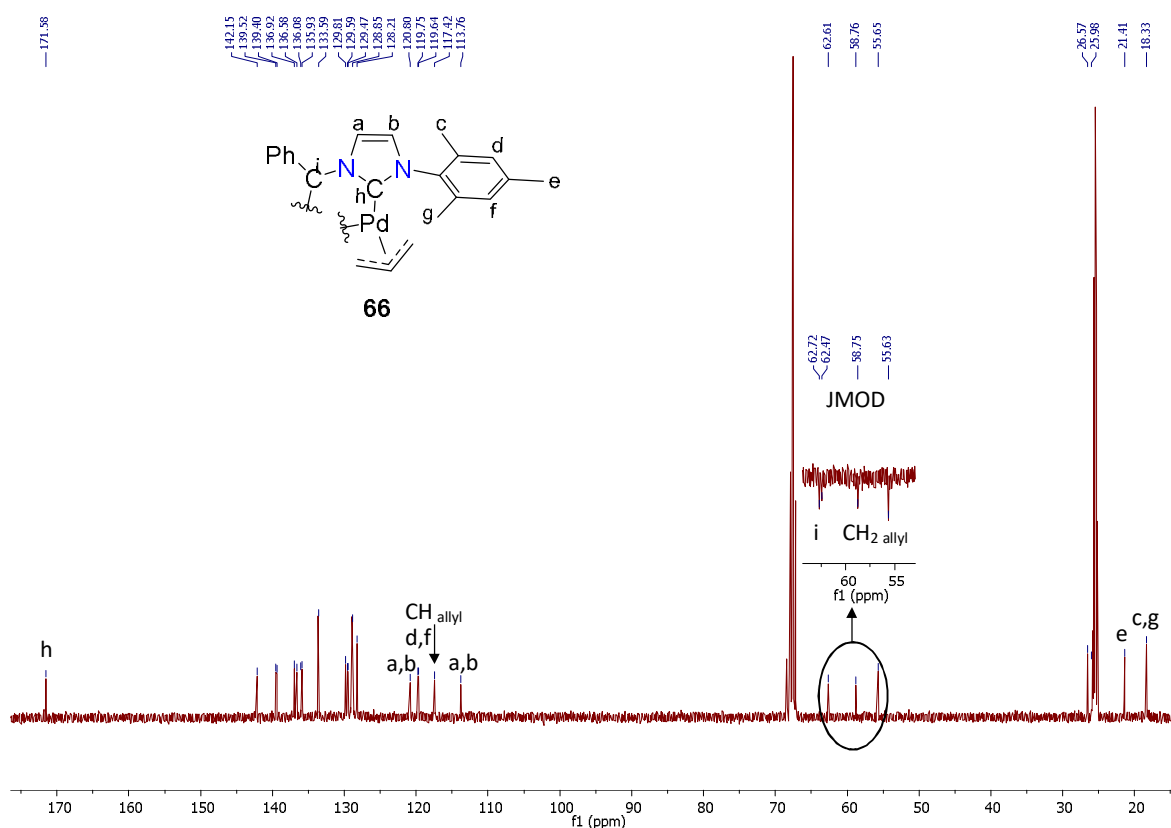


Figure 5.4. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ du complexe de palladium(II) **66** ($\text{THF}-d_8$, 125.6 MHz, -80°C)

Cette étude montre que le lien benzylidène C(H)Ph présent dans **[48]** BF_4 est bien déprotoné lors de l'ajout de KHMDs et tout indique que le ligand est toujours coordonné par l'atome de phosphore et l'atome de carbone carbénique et que le ligand allyl est toujours coordonné en mode η^3 . Sur cette base, nous proposons que le complexe **66** puisse avoir la structure zwitterionique suivante où nous aurions toujours un palladium(II) dans un environnement plan carré, structure qui pourrait être stabilisée par une contribution du ligand dans une forme ylure de phosphore métallasubstitué (Schéma 5.3). A ce stade, la formation d'une espèce pentacoordonnée de palladium(II) à 18 électrons impliquant une liaison $(\text{Ph})\text{C}-\text{Pd}$, ne peut être formellement exclue.

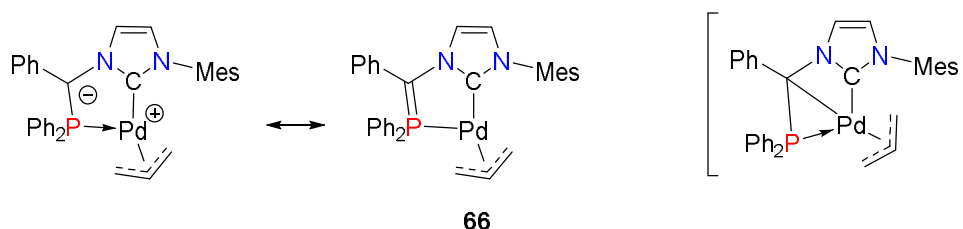


Schéma 5.3. Structures possibles du complexe de palladium(II) après déprotonation

Avec de telles structures, nous avons alors émis l'hypothèse que la labilité thermique du complexe pouvait en fait être le résultat d'une transformation inter ou intramoléculaire du ligand allyl³ et nous avons alors décidé de nous en affranchir en considérant pour la suite le complexe $[\text{Pd}(\text{MeCN})\text{Cl}(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}^{\text{Ph, Mes}}\text{28})]\text{BF}_4$, **[49]** BF_4 .

La déprotonation du complexe $[\text{Pd}(\text{MeCN})\text{Cl}(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}^{\text{Ph, Mes}}\mathbf{28})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{49}]\text{BF}_4$) par du KHMDS dans l'acétonitrile à -40°C induit un changement de couleur depuis l'incolore au bleu foncé, couleur qui disparaît graduellement à température ambiante pour donner majoritairement un complexe identifié comme étant le complexes $[\mathbf{68}]\text{BF}_4$ (Schéma 5.4).

Le complexe n'a toutefois pas pu être purifié proprement ni par précipitation, ni par chromatographie sur colonne et cette structure est proposée uniquement à la base de données de spectroscopie RMN et spectrométrie de masse du brut réactionnel.

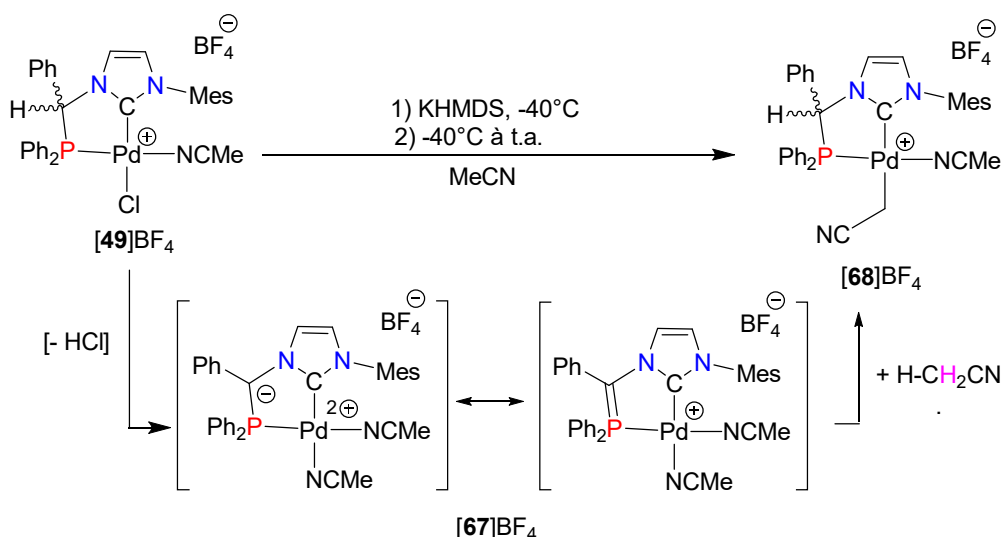


Schéma 5.4. Déprotonation du complexe de palladium(II) $[\mathbf{49}]\text{BF}_4$ et activation de la liaison C–H du solvant acétonitrile

Le spectre de masse en mode électrospray confirme la composition moléculaire du cation $[\mathbf{68}]^+$ par la présence du pic d'ion moléculaire (m/z 642.1) ainsi qu'un pic de fragmentation (m/z 607.0) sans le ligand acétonitrile (Figure 5.5).

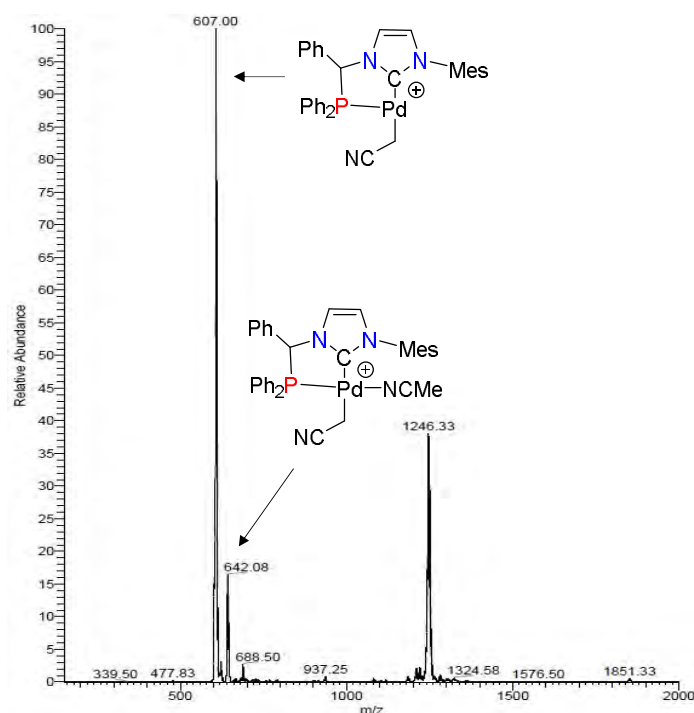


Figure 5.5. Spectre de masse du complexe $[\mathbf{68}]\text{BF}_4$ en mode électrospray dans l'acétonitrile

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\mathbf{68}]\text{BF}_4$ présente un singulet à δ 49.6 ppm. Le spectre RMN ^1H (Figure 5.6) confirme la présence du fragment benzylidène CHPh avec un signal caractéristique à δ 6.44 ppm ($^2J_{\text{PH}} = 10.8$ Hz) et la non-équivalence des groupements méthyl en *ortho* du groupement mésityl à δ 2.35 et 2.22 ppm (le groupement méthyle en para apparaît à δ 1.74 ppm). Le signal le plus indicatif est le système de spin ABX centré à δ 0.95 ppm ($\Delta\nu = 164$ Hz ; $^2J_{\text{HaHb}} = ^3J_{\text{HaP}} = ^3J_{\text{HbP}} = 11.8$ Hz) – qui se transforme en système AB dans le spectre RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ avec $^2J_{\text{HaHb}} = 11.8$ Hz – attribués aux protons CH_2 diastéréotopiques du fragment CH_2CN lié au métal.

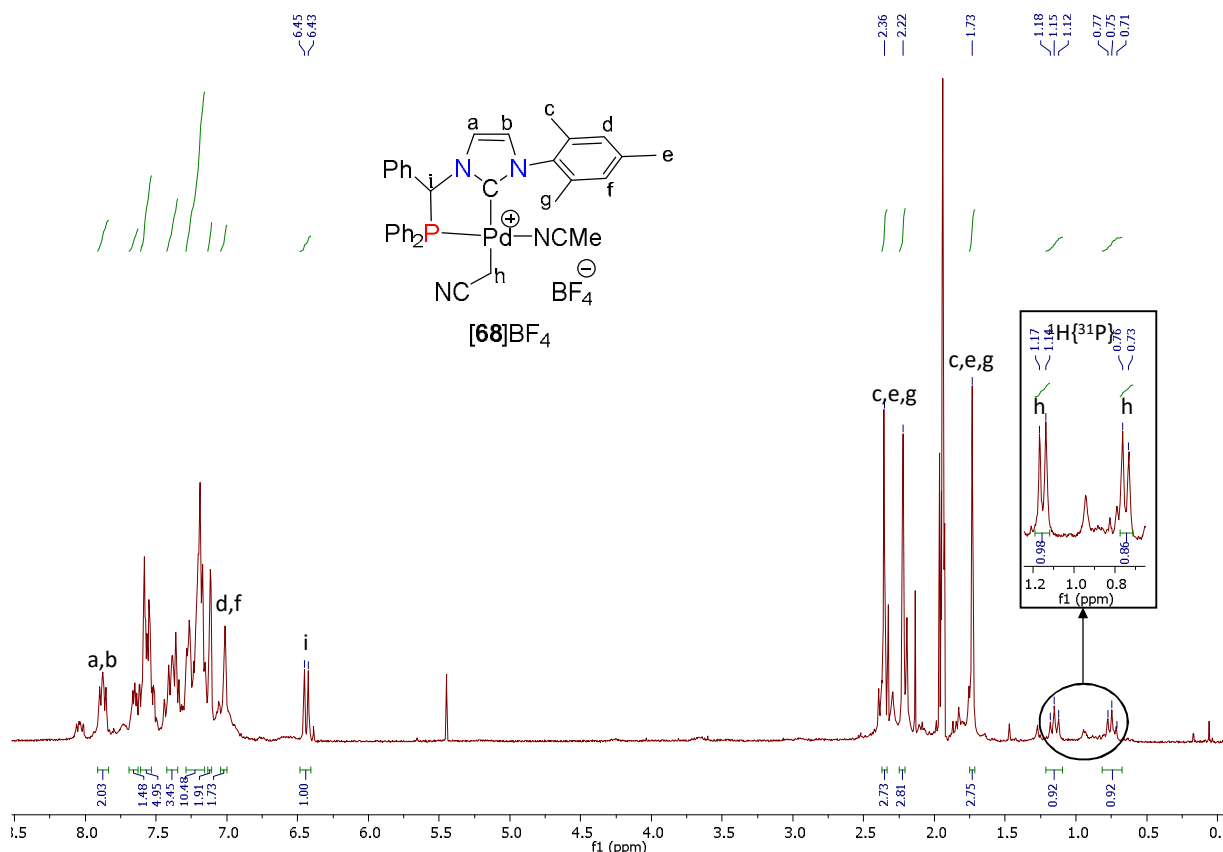


Figure 5.6. Spectre RMN ^1H après déprotonation du complexe de palladium(II) $[\mathbf{49}]\text{BF}_4$ et activation de la liaison C-H de l'acétonitrile (CD_3CN , 400.1 MHz, t.a.)

La formation de $[\mathbf{68}]\text{BF}_4$ à partir de $[\mathbf{49}]\text{BF}_4$ sous l'action de KHMDS pourrait transiter par la formation d'un complexe tel que $[\mathbf{67}]^+$, stabilisé par un ligand acétonitrile additionnel, espèce bleue observable à basse température, qui viendrait ensuite soit activer intermoléculairement la liaison C–H du solvant acétonitrile dans la sphère de coordination du palladium avec *in fine* élimination d'un des ligands acétonitrile stabilisants, soit activer intramoléculairement un des ligands acétonitrile, ce type de réaction ayant déjà été observé par Ritleng et coll. pour des complexes de nickel(II) en présence de base (Schéma 5.5).^{4,5} A ce stade, un mécanisme acido-basique faisant intervenir au préalable une déprotonation de l'acétonitrile par $[\mathbf{67}]^+$ ne peut pas être exclu mais reste peu probable dans la mesure où le pKa de $[\mathbf{67}]^+$ est nécessairement inférieur à celui du KHMDS, or le KHMDS n'est déjà pas

capable de déprotoner l'acétonitrile. De plus, là encore, la formation d'une espèce transitoire présentant une liaison Pd–C ne peut être formellement exclue.

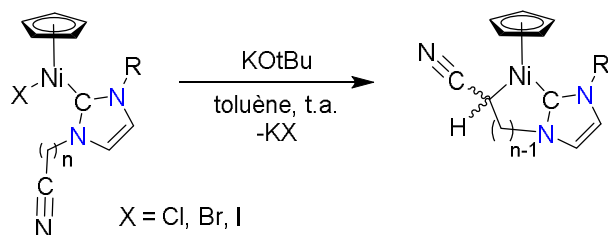


Schéma 5.5. Formation de métallacycle par activation C–H par un complexe de nickel(II) assistée par une base

Les résultats décrits dans ce paragraphe sont encore parcellaires et beaucoup de points restent à consolider avant publication mais ils sont très riches d'enseignement et ouvrent des perspectives de recherche intéressantes.

En effet, sans exclure à ce stade quel qu'autre mécanisme que ce soit, et quelle que soit la nature exacte de l'espèce transitoire **[67]**⁺ cette dernière serait capable d'activer une liaison E–H au travers d'un mécanisme coopératif faisant intervenir le métal et le ligand (Figure 5.7).

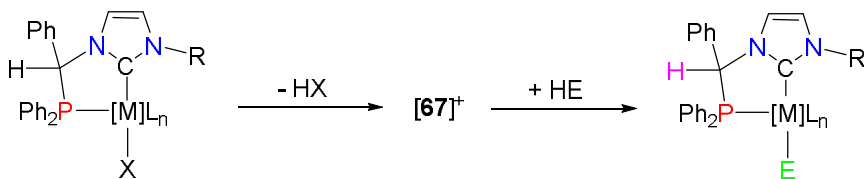


Figure 5.7. Activation de liaison E–H par un mécanisme de coopération métal-ligand

La coopération métal-ligand est un concept extrêmement important en chimie organométallique de métaux de transition car il permet d'imaginer l'activation des liaisons inertes E–H d'une manière alternative à l'addition oxydante traditionnelle (Schéma 5.6, (a)).² Alors que pour l'addition oxydante, les transformations clés ont lieu autour du centre métallique qui voit son degré augmenter de deux unités, les autres ligands étant des ligands spectateurs, dans un mécanisme faisant intervenir la coopération métal-ligand, les deux partenaires sont directement impliqués dans le processus d'activation de liaison E–H (Schéma 5.6, (b)), permettant formellement au degré d'oxydation du métal de rester constant et ce point est crucial pour la catalyse homogène.^{6–21}

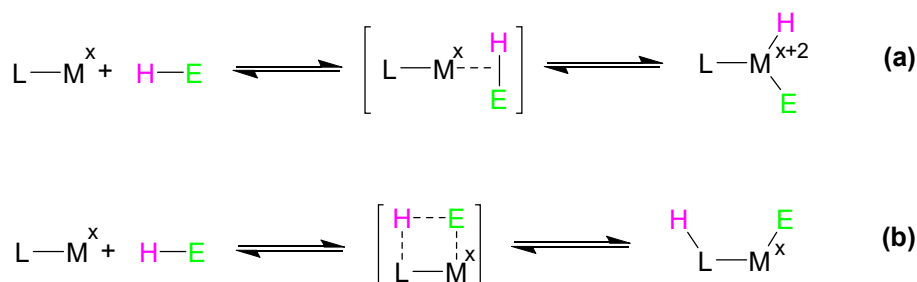


Schéma 5.6. Activation de liaison E–H par addition oxydante (a) et en utilisant la coopération métal-ligand (b)

Il existe plusieurs types de coopération métal-ligand pour l'activation de liaisons E–H (E = H, C, B, Si, N etc.) efficaces pour la catalyse homogène. Pour les systèmes les plus étudiés, on peut citer les complexes de ruthénium(II) de Noyori à ligand diamine chirale qui sont très efficaces pour l'hydrogénation énantiosélective de cétones (Figure 5.8),^{8–10} les complexes à ligands pince à cœur pyridine ou amine, capables de réaliser l'hydrogénation d'esters²² et la déshydrogénation des alcools,²³ respectivement.

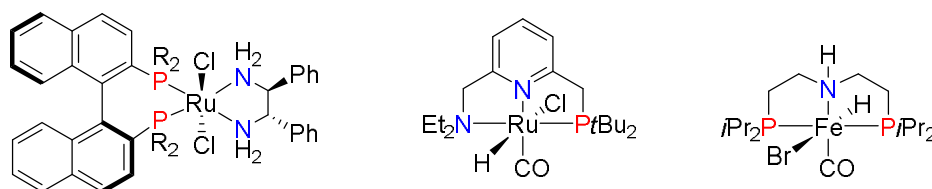


Figure 5.8. Les exemples de catalyseurs marquants utilisant la coopération métal-ligand

Les exemples d'activation de liaison H–H par la coopération métal-ligand avec deux systèmes catalytiques très répandus sont présentés sur le Schéma 5.7. Le premier exemple est basé sur la déaromatisation du cycle pyridine incorporé dans un ligand pince par la déprotonation de la liaison C–H du pont CH₂ suivi par l'activation du dihydrogène avec la réaromatisation concomitante du cycle pyridine comme force motrice.²⁴ Le deuxième exemple met en jeu la transformation de la fonction amine coordonnée au métal vers le ligand amidure, qui reforme la liaison N–H du ligand après l'activation du dihydrogène.²⁵

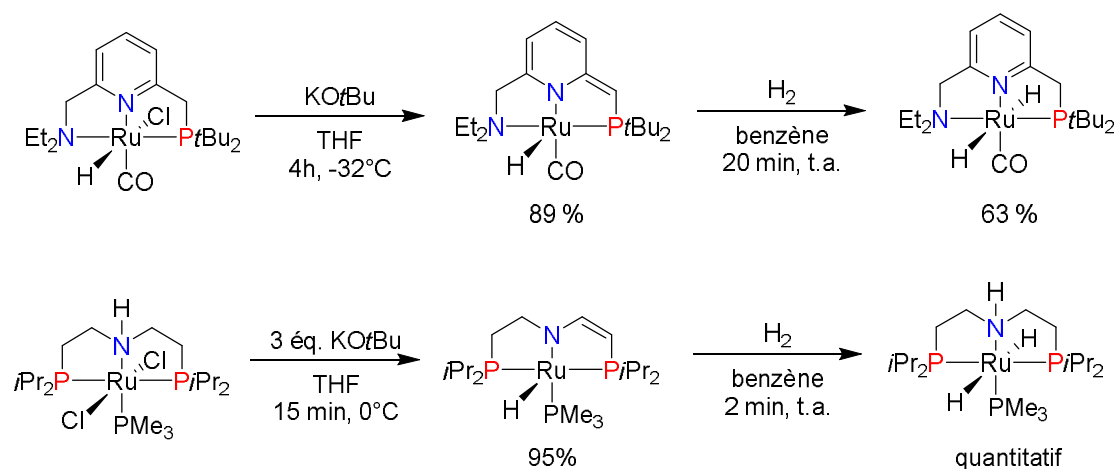


Schéma 5.7. Activation de H₂ par déaromatisation/réaromatisation du cycle pyridine dans un complexe de ruthénium(II) pince et par transformation de la fonction amidure vers le ligand amine coordonné

Devant la difficulté rencontrée pour manipuler et purifier les espèces de Pd(II), nous avons ensuite décidé d'étudier la coopération métal-ligand à partir d'un autre complexe peut-être mieux adapté, le complexe de manganèse(I) portant le même ligand, MnBr(CO)₃(κ²P, C–Ph, Mes)**28**, **50**.

III. Etude de la réactivité d'un complexe de manganèse(I) à ligand phosphine-NHC bidente et activation du dihydrogène

L'ajout d'un équivalent de KHMDS à une solution du complexe de manganèse(I) $\text{MnBr}(\text{CO})_3(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}^{\text{Ph, Mes}}\mathbf{28})$, **50**, dans le toluène à température ambiante induit un changement de couleur instantané de la solution qui passe du jaune à l'orange foncé (Schéma 5.8). L'espèce formée, **69** peut persister en solution quelques heures mais elle est peu stable.

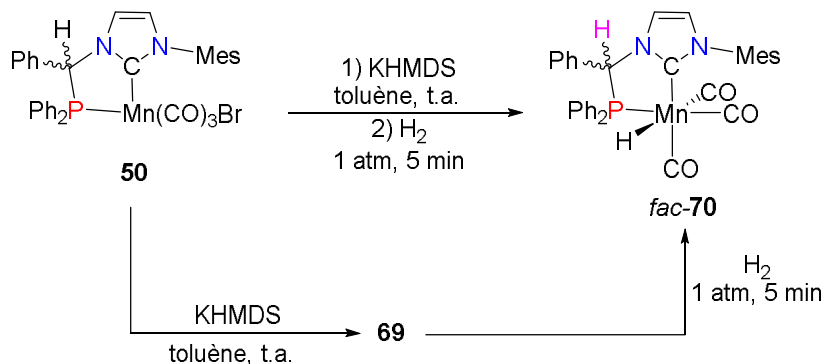


Schéma 5.8. Déprotonation du complexe $\text{MnBr}(\text{CO})_3(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}^{\text{Ph, Mes}}\mathbf{28})$ (**50**)

Le suivi de réaction par spectroscopie infrarouge en solution (Figure 5.9) permet de mettre en évidence la disparition des bandes ν_{CO} du produit de départ **50** et la formation spectroscopiquement quantitative de ce nouveau composé, **69**, qui est caractérisé par trois bandes de vibrations ν_{CO} . L'allure du spectre semble indiquer qu'il s'agit toujours d'une espèce tricarbonyle mais sans formellement connaître le nombre de coordination du manganèse, il n'est pas possible de proposer un arrangement relatif des ligands carbonyle. Ce spectre indique toutefois que l'espèce **69** est une espèce *neutre* car hormis un léger déplacement de la bande de vibration ν_{CO} ($\Delta\nu = 29 \text{ cm}^{-1}$) vers les basses fréquences, les autres ne subissent aucun déplacement. La déprotonation du complexe s'accompagne donc nécessairement du départ du bromure.

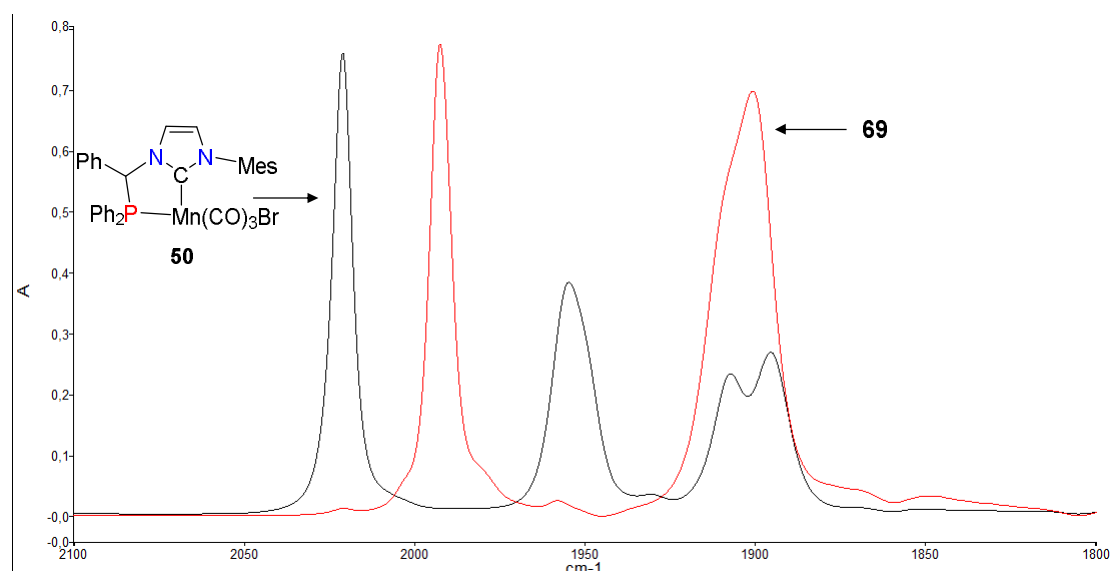


Figure 5.9. Spectres infrarouge du suivi de la déprotonation du complexe de manganèse(I) **50** à ligand phosphine-NHC $\text{Ph}_2\text{P}, \text{Mes}$ **28** en solution dans le toluène

Bien qu'instable, le complexe **69** fraîchement préparé a néanmoins pu être caractérisé en solution dans C_6D_6 par spectroscopie RMN multi-noyaux. Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ne montre qu'un seul singulet à δ 60.9 ppm. En RMN ^1H , le groupement mésityl conduit à deux singulets à δ 2.03 et 1.50 ppm pour des groupements CH_3 en positions *ortho* et *para* respectivement, et à deux singulets larges à δ 6.73 et 6.62 ppm pour les protons aromatiques (Figure 5.10). Les protons 4 et 5 de l'imidazolyldène se retrouvent fortement déplacés vers les hauts champs à δ 6.47 et 5.62 ppm, donc fortement blindés par rapport au produit de départ (**50** : δ 7.83 ppm), comme l'avaient été d'ailleurs ces mêmes protons dans **66** par rapport à $[\mathbf{48}]\text{BF}_4$.

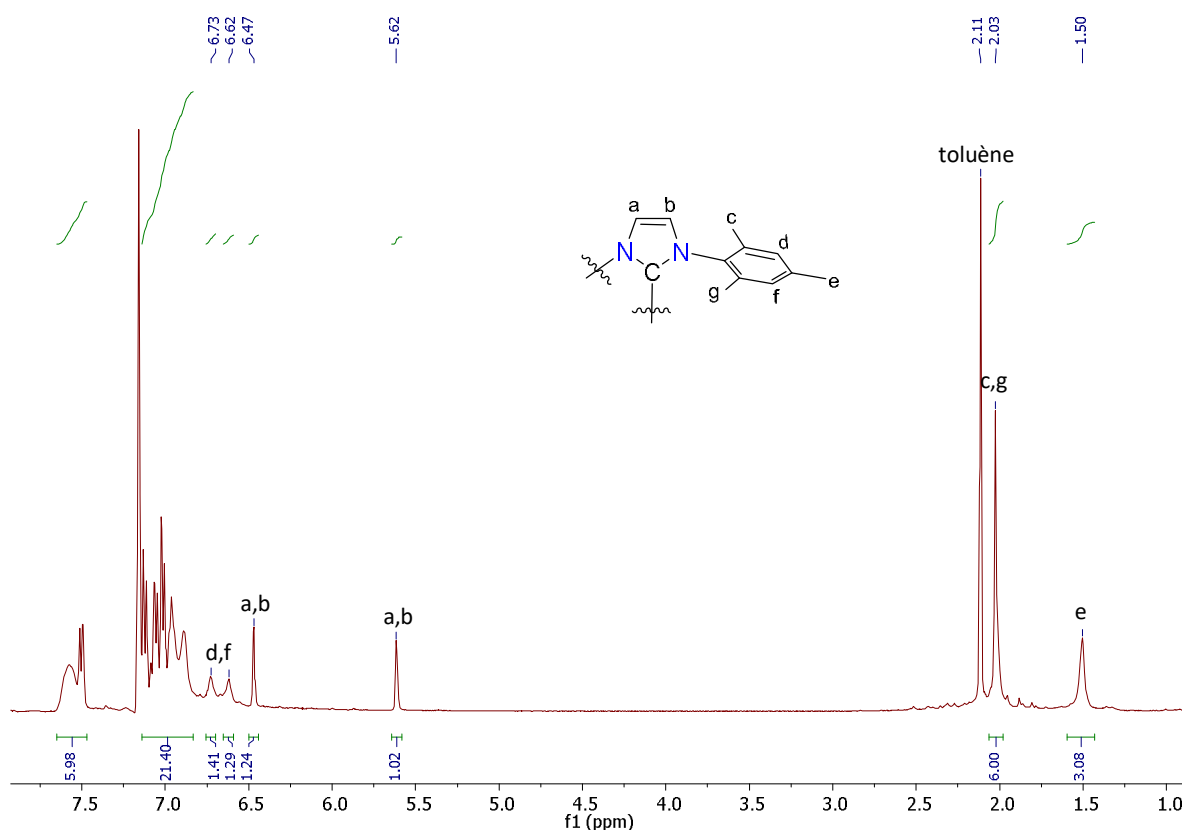


Figure 5.10. Spectre RMN ^1H du complexe de manganèse(I) **69** à ligand ylure de phosphore-NHC (C_6D_6 , 400.1 MHz, t.a.)

Le spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **69** met en évidence un doublet à δ 180.0 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 16.8$ Hz) attribuable à l'atome de carbone carbénique qui apparaît donc déplacé de près de 17 ppm vers les hauts champs par rapport à son antécédent **50** (δ 197.4 ppm) (Figure 5.11). Les ligands carbonyle apparaissent sous la forme de deux singulets larges à δ 227.5 et 223.6 ppm. Le doublet à δ 40.7 ppm avec une constante de couplage $^1J_{\text{PC}}$ de 19.5 Hz et correspondant à un atome de carbone quaternaire est attribué à l'atome de carbone du lien benzylure. On retrouve par ailleurs tous les autres atomes de carbone, les groupements CH_3 (δ 21.5, 18.0 et 17.9 ppm) et CH (δ 125.7 et 125.1 ppm) du fragment mésityl, les carbones 4 et 5 de l'imidazolylidène (δ 121.7 et 121.4 ppm), le bon nombre de carbones quaternaires pour le mésityl (δ 141.7, 138.8 et 137.9 ppm) et C_{ipso} des groupements phényl (δ 135.6, 135.3 et 134.5 ppm).

Il est à noter que les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ montre que certains signaux sont élargis, signe d'une certaine dynamique en solution.

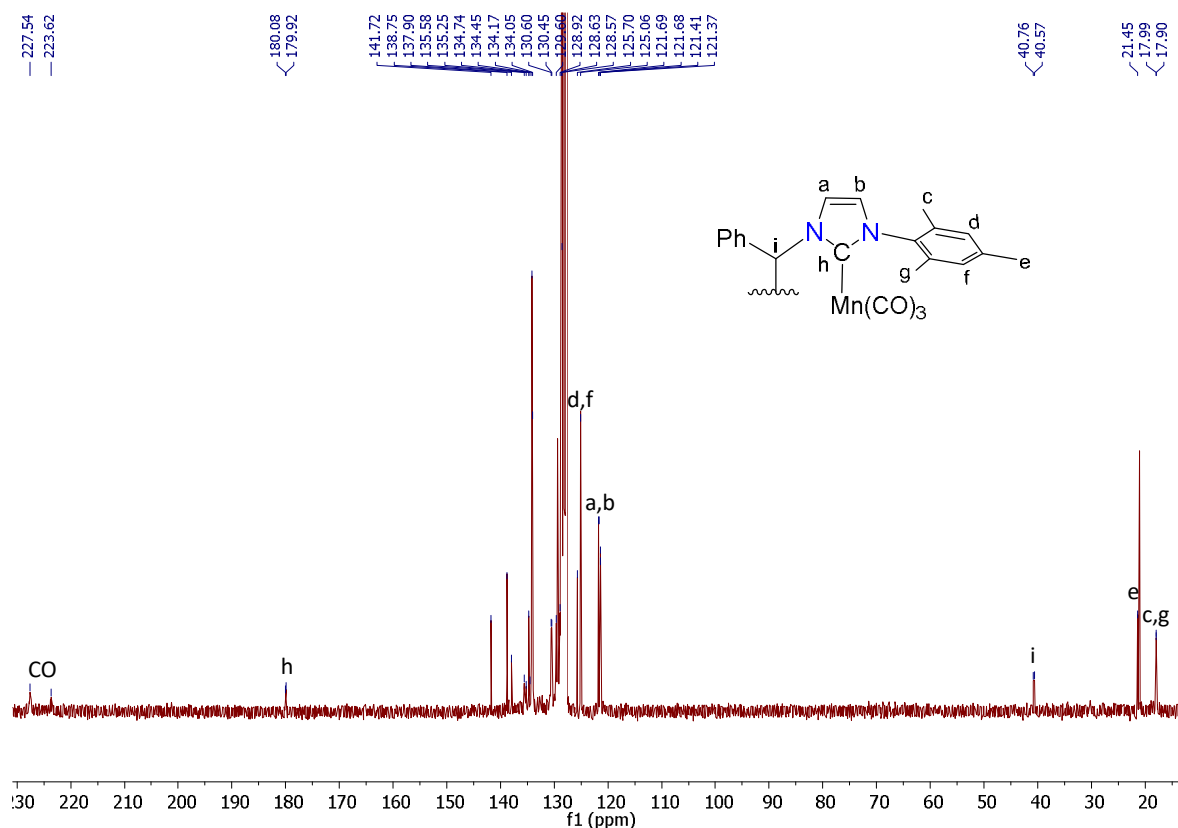


Figure 5.11. Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ du complexe de manganèse(I) **69** à ligand bidentate ylure de phosphore-NHC (CD_2Cl_2 , 100.6 MHz, t.a.)

Sur la base des données spectroscopiques, notre hypothèse de travail est restée sur l'idée que le complexe **69** puisse être un complexe neutre de manganèse(I) à 16 électrons présentant un ligand à fort caractère d'ylure de phosphore (Figure 5.12). La formation d'une espèce plutôt zwitterionique dans laquelle le manganèse serait chargé plutôt positivement aurait vraisemblablement une tout autre signature infrarouge.

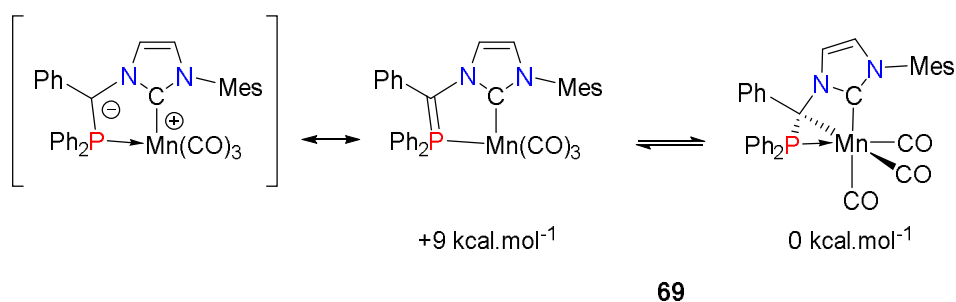


Figure 5.12. Structures possibles du complexe **69** après déprotonation du complexe **50**

La formation d'une espèce présentant une liaison Mn–C ne pouvait toutefois pas être exclue. Bien que possédant deux metallacycles à 3 et 4 chaînons extrêmement tendus, une telle structure semblait malgré tout un peu plus plausible que dans le cas du palladium(II) dans la mesure où un tel complexe présenterait un environnement octaédrique tout à fait usuel pour un complexe du Mn(I) à 18 électrons.

A défaut d'avoir pu établir de manière non-ambigüe la structure du complexe, nous avons entrepris de modéliser sa structure dans sa forme pentacoordonnée à 16 électrons, **69(P)** et dans sa forme hexacoordonnée à 18 électrons, **69(H)**, en utilisant le programme Gaussian 09²⁶ et la combinaison de fonctionnelle et base M06L²⁷ / def2-tzvp (Mn, P, O, N, C, H).²⁸

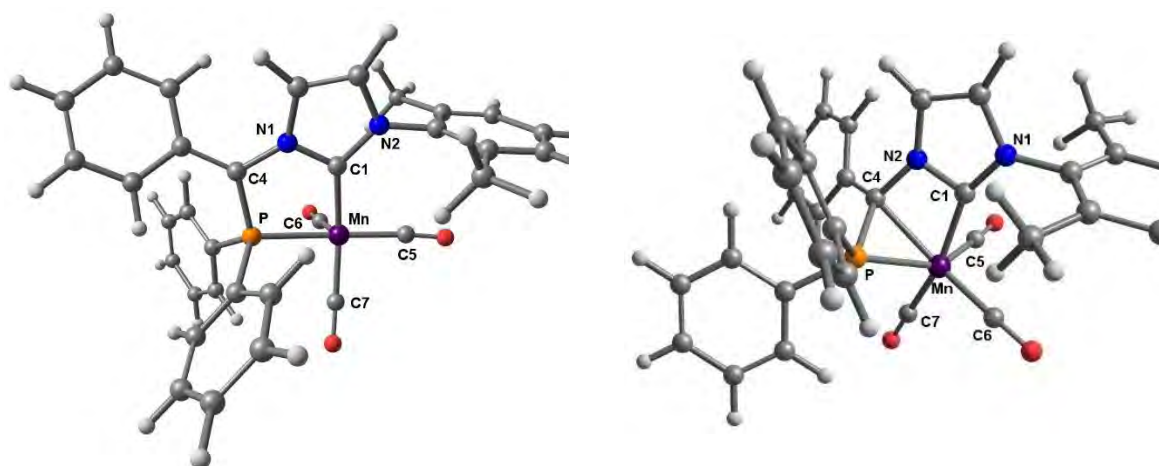


Figure 5.13. Structures optimisées du complexe **69** dans sa forme (a) pentacoordonnée et (b) hexacoordonnée

Distance (Å)				Angle (°)			
	69(P)	69(H)	50		69(P)	69(H)	50
Mn-P	2.320	2.238	2.306	P-Mn-C5	175.1	145.4	176.0
Mn-C1	1.999	2.037	2.043	C1-Mn-C7	157.3	167.1	173.2
Mn-C4	-	2.197	-	C4-Mn-C6	-	155.4	-
Mn-C5	1.827	1.809	1.837	Mn-C1-N2	123.3	99.4	122.4
Mn-C6	1.776	1.815	1.796	Mn-C1-N1	133.2	155.1	134.0
Mn-C7	1.813	1.812	1.818	P-Mn-C4	-	47.8	-
P-C4	1.763	1.799	1.881	C1-Mn-C4	-	64.2	-
N2-C4	1.399	1.462	1.470				
N2-C1	1.385	1.335	1.357				

Tableau 5.1. Sélection de distances (Å) et angles (°) interatomiques dans la structure optimisée du complexe **69** sous sa forme pentacoordonnée (**69(P)**) et hexacoordonnée (**69(H)**) et, pour comparaison, dans la structure réelle de *fac*-MnBr(CO)₃(κ²P, C^{Ph,Mes}**28**), **50**, cf. chapitre 4, page 154

Les structures optimisées sont représentées sur la Figure 5.13. Dans le complexe **69(P)**, l'atome de manganèse aurait un environnement pyramidal à base carrée légèrement déformée, un des ligands carbonyle occupant la position apicale. Un tel arrangement se retrouve par exemple dans la structure du complexe à 16 électrons Mn(CO)₂(PNP^{tBu*}) rapportée récemment par Milstein et coll.²⁹ Les distances et angles autour du métal sont raisonnables (Tableau 5.1). On pourra noter un raccourcissement très notable de la liaison P-C4 dans **69(P)** par rapport à la même liaison dans **50**, traduisant peut-être l'acquisition d'un caractère de double liaison P=C, même si elle reste bien plus longue que dans un ylure de phosphore (1.674 Å dans Ph₃P=CH₂).³⁰

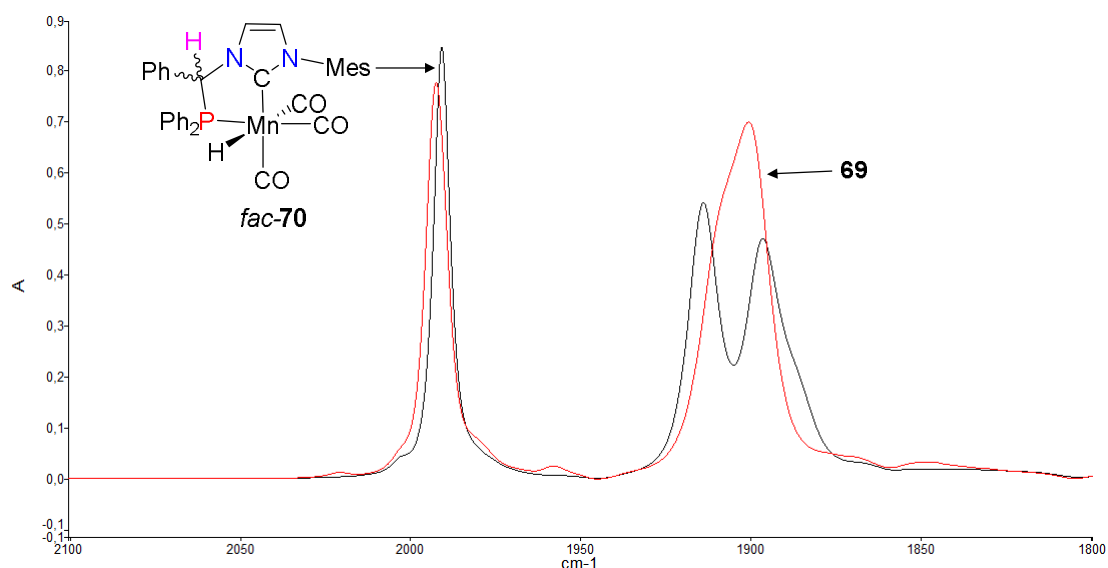


Figure 5.15. Suivi de l'activation de la liaison H-H par le complexe de manganèse **69** par spectroscopie infrarouge en solution dans le toluène

Selon les données de spectroscopie RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et ^1H , le produit **70** se présente sous la forme d'un mélange de deux isomères dans un rapport de 4.5:1. En RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, deux singulets larges sont observés à δ 119.2 et 115.5 ppm. La proximité de ces signaux et la relative simplicité du spectre IR suggère que nous sommes en présence des deux diastéréoisomères de l'isomère *fac* (Figure 5.16).

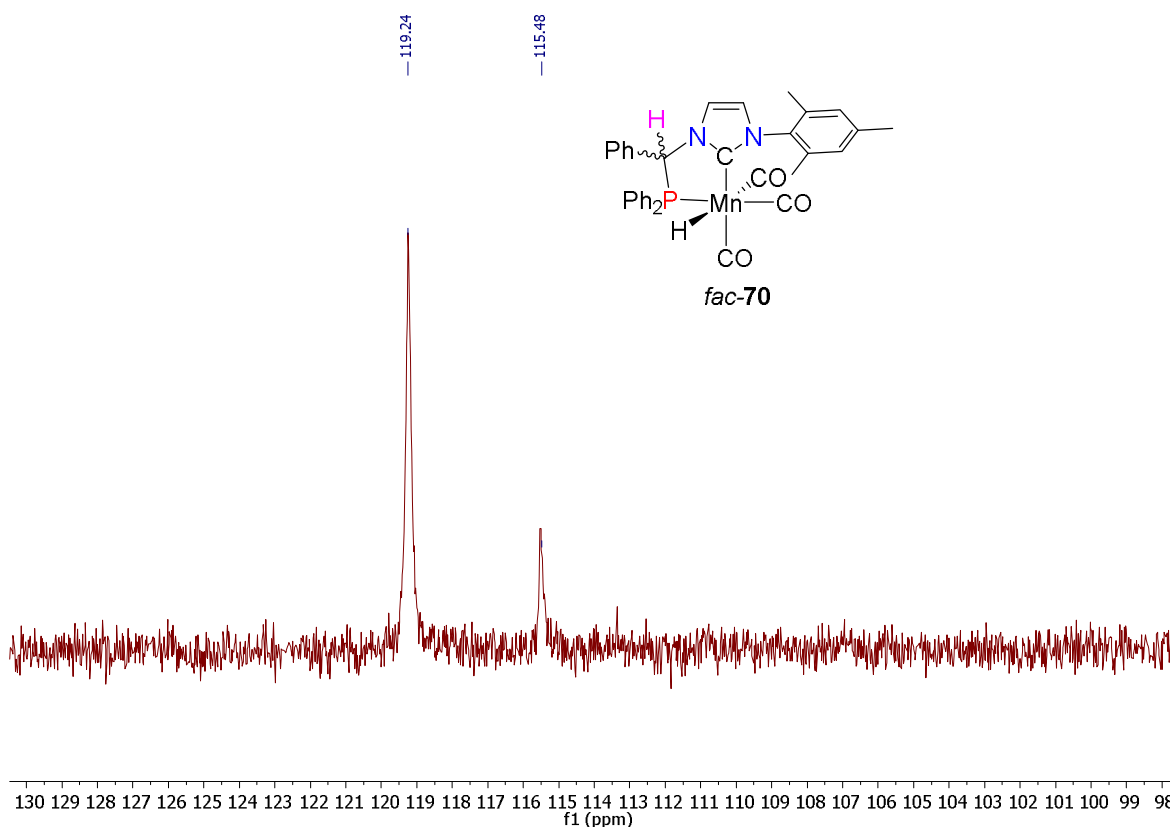


Figure 5.16. Spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ du complexe *fac*- $\text{MnH}(\text{CO})_3(\kappa^2\text{P},\text{C}^{\text{Ph,Mes}}\text{28})$ (**70**) (C_6D_6 , 162.0 MHz, t.a.)

Deux signaux correspondant à des hydrures sont observés dans le spectre RMN ^1H sous la forme de deux doublets à $\delta -6.49$ ppm ($^2J_{\text{PH}} = 52.3$ Hz) et à $\delta -6.73$ ppm ($^2J_{\text{PH}} = 51.7$ Hz) (Figure 5.17) et les valeurs des constantes de couplage $^2J_{\text{PH}}$ montrent clairement l'arrangement *cis* des ligands hydrure et phosphine dans deux isomères de **70**,^{34,35} ce qui corrobore bien le fait que nous soyons en présence des deux diastéréoisomères de l'isomère *fac*. Par ailleurs, les signaux à $\delta 5.80$ ppm (d, $^2J_{\text{PH}} = 7.7$ Hz) (isomère majoritaire) et à $\delta 5.74$ ppm (d, $^2J_{\text{PH}} = 5.6$ Hz) confirment la régénération du lien benzyldène entre le fragment NHC et la phosphine.

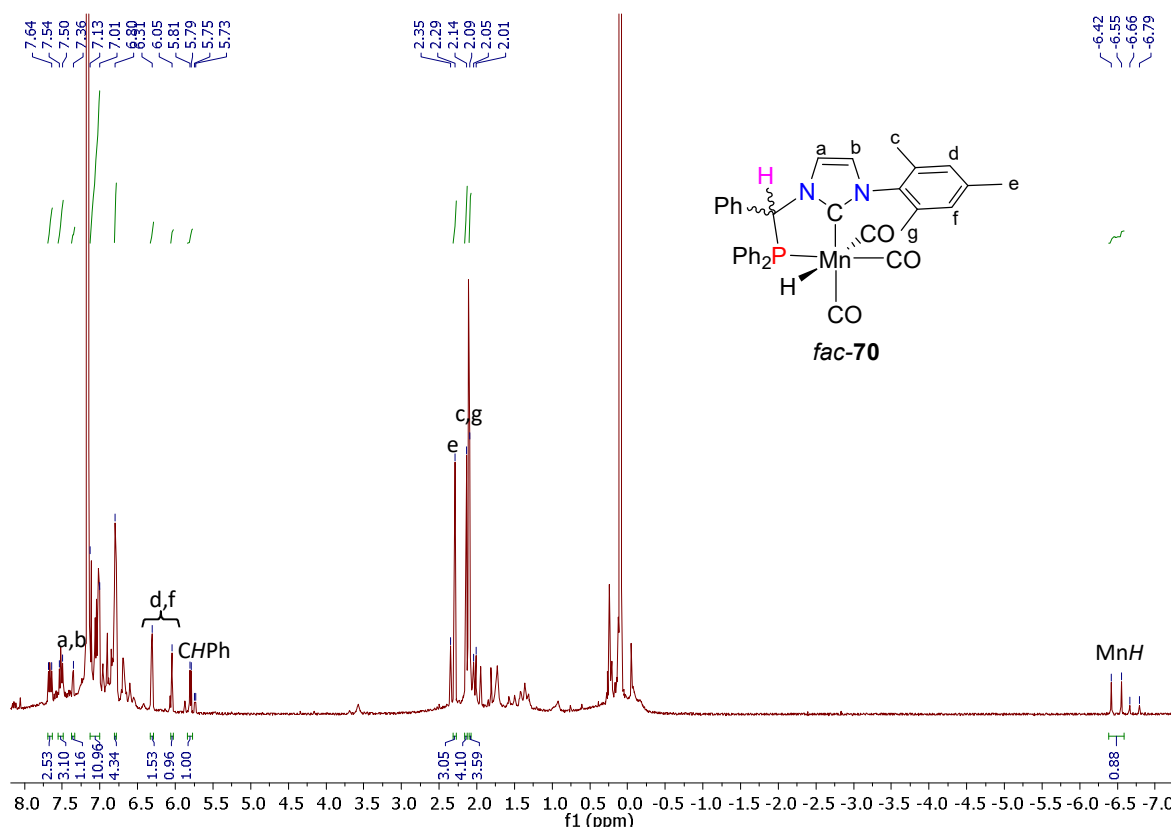


Figure 5.17. Spectre RMN ^1H du complexe *fac*-MnH(CO)₃(κ²P,C-Ph,Mes)**28** (**70**) (C₆D₆, 400.1 MHz, t.a.)

L'ensemble de ces données spectroscopiques permet de proposer que l'activation du dihydrogène par le complexe intermédiaire **69** conduit à la formation de deux complexes hydrure différenciés par l'orientation relative du groupement phényle du pont benzyldène par rapport au ligand hydrure. L'activation d'une liaison H–H par coopération métal-ligand passe généralement par un état de transition concerté conduisant au produit présentant deux atomes d'hydrogène participants en position *syn*, y compris pour certains complexes de manganèse(I) à ligands pince.^{34–36} Ici, la formation des deux isomères du complexe hydrure *fac*-**70** pourrait s'expliquer par une possible épimérisation de la position benzylique en présence de base résiduelle, *fac*-**70** ayant toujours été généré à partir de **69** généré *in situ* à partir de **50**. Malheureusement, nous n'avons pas pu finir de caractériser le complexe *fac*-**70** (par RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) notamment) et déterminer sa structure par diffraction des rayons X dans le temps imparti pour réaliser cette thèse.

IV. Catalyse d'hydrogénation d'acétophénone par un complexe de manganèse(I) $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}\text{-Ph,Mes28})]$ (50)

Le manganèse est le troisième métal de transition le plus abondant dans la croûte terrestre derrière le fer et le titane. Etant par ailleurs biocompatible, ce métal est très attractif pour le design de nouveaux catalyseurs applicables par exemple pour l'industrie pharmaceutique.³⁷

Les espèces organométalliques de manganèse, au-delà des applications significatives dans les réactions de couplage croisé, ont récemment révélé une capacité exceptionnelle à favoriser l'activation directe des liaisons C–H, l'hydrogénation, l'hydrosilylation de cétones, la réduction électrochimique du CO_2 et la production de H_2 , en fournissant des systèmes catalytiques compétitifs, parfois supérieurs à ceux obtenus avec d'autres catalyseurs métalliques 3d.³⁸ Bien que les développements récents de la catalyse organométallique à base de manganèse se concentrent principalement sur des précurseurs disponibles dans le commerce tels que de simples sels de Mn(II) ou des complexes de carbonyle tels que $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ ou $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, plusieurs exemples montrent clairement qu'une conception rationnelle de complexes de manganèse plus sophistiqués peut fournir de véritables avancées dans la catalyse organométallique.^{29,34,36,39–47}

Il a récemment été montré que des complexes de manganèse à ligands de type pince PNP pouvaient hydrogéner de manière efficace les nitriles en amines,³⁴ les cétones ou les esters en alcools (Schéma 5.9),^{36,41} réaliser l'alkylation des amines avec des alcools,⁴⁰ ou le couplage réducteur entre amines-alcools (Schéma 5.10).⁴²

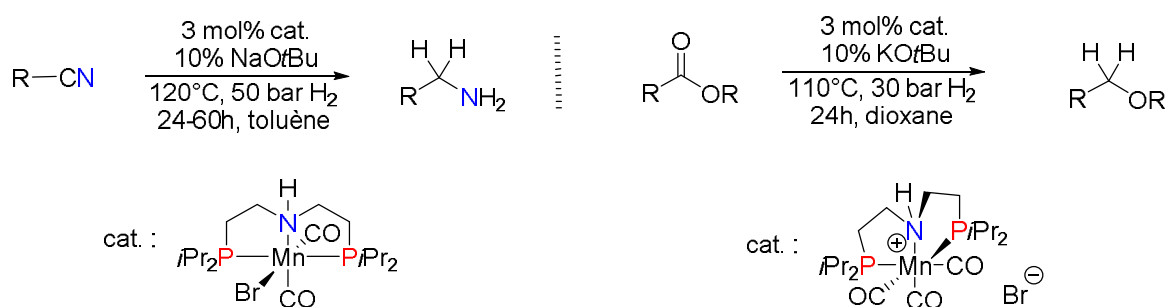


Schéma 5.9. Hydrogénations de nitrile et d'esters catalysées par des complexes de manganèse(I) à ligand PNP

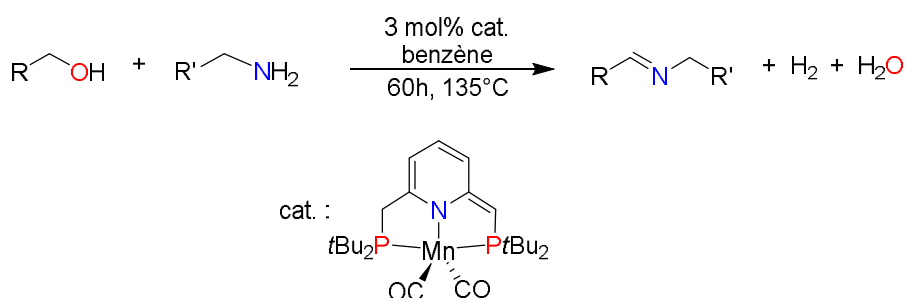


Schéma 5.10. Couplage réducteur entre une amine et un alcool catalysé par un complexe de manganèse(I) à ligand PNP

L'étude de la réactivité du complexe $\text{MnBr}(\text{CO})_3(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}^{\text{Ph, Mes}}\mathbf{28})$, **50** – déprotonation suivie d'une réaction instantanée avec le dihydrogène pour donner un hydruure – suggérerait que ce complexe pouvait avoir un rôle à jouer en hydrogénation catalytique en présence d'une base.

En collaboration avec Dr Jean-Baptiste Sortais et Antoine Bruneau-Voisine, nous avons effectué quelques essais préliminaires en catalyse d'hydrogénation de l'acétophénone (Schéma 5.11). Les premiers résultats montrent que le complexe **50** est actif pour cette transformation et permet d'obtenir une conversion quantitative de l'acétophénone en alcool benzylique dans le toluène après 24 h à 60 °C en utilisant une faible charge catalytique (1%), 10% de *tert*-butylate de potassium et une pression modérée de dihydrogène (30 bar) (Tableau 5.2).

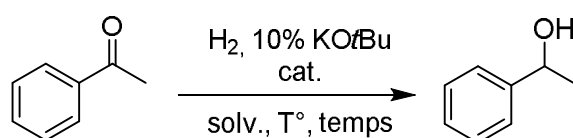


Schéma 5.11. L'hydrogénation d'acétophénone catalysée par les complexes du manganèse(I)

Cat.	% cat	P H ₂ (bar)	solvant	T° (°C)	temps	Conv. (%)
	1 mol%	30	toluène	60	24h	99
	0.1 mol%	20	toluène	80	4h	99
	1 mol%	30	dioxane	100	24h	97
	1 mol%	50	éthanol	50	16h	99 (e.e. 20% (R))
	1 mol%	30	dioxane	30	4h	99 (e.e. 18% (S))

Tableau 5.2. L'hydrogénation d'acétophénone catalysée par des complexes organométalliques de manganèse(I)

Ces résultats préliminaires sont comparables aux meilleurs systèmes catalytiques connus dans la littérature utilisant des complexes de manganèse(I) à ligands pince de type PNP^{34,41,48} ou PNN⁴⁹ (Tableau 5.2).

Le cycle catalytique proposé est présenté sur le Schéma 5.12. La déprotonation du complexe bromure initial **50** conduit à la formation du complexe **69** qui est ensuite transformé en complexe hydruure **70** par l'activation du dihydrogène. L'attaque nucléophile de ce complexe hydruure sur la molécule de cétone produit l'espèce alkoxyde correspondante **71** et se transforme à nouveau en dérivé NHC-ylure par la déprotonation de la liaison C-H benzylique et l'élimination du groupement alkoxyde.

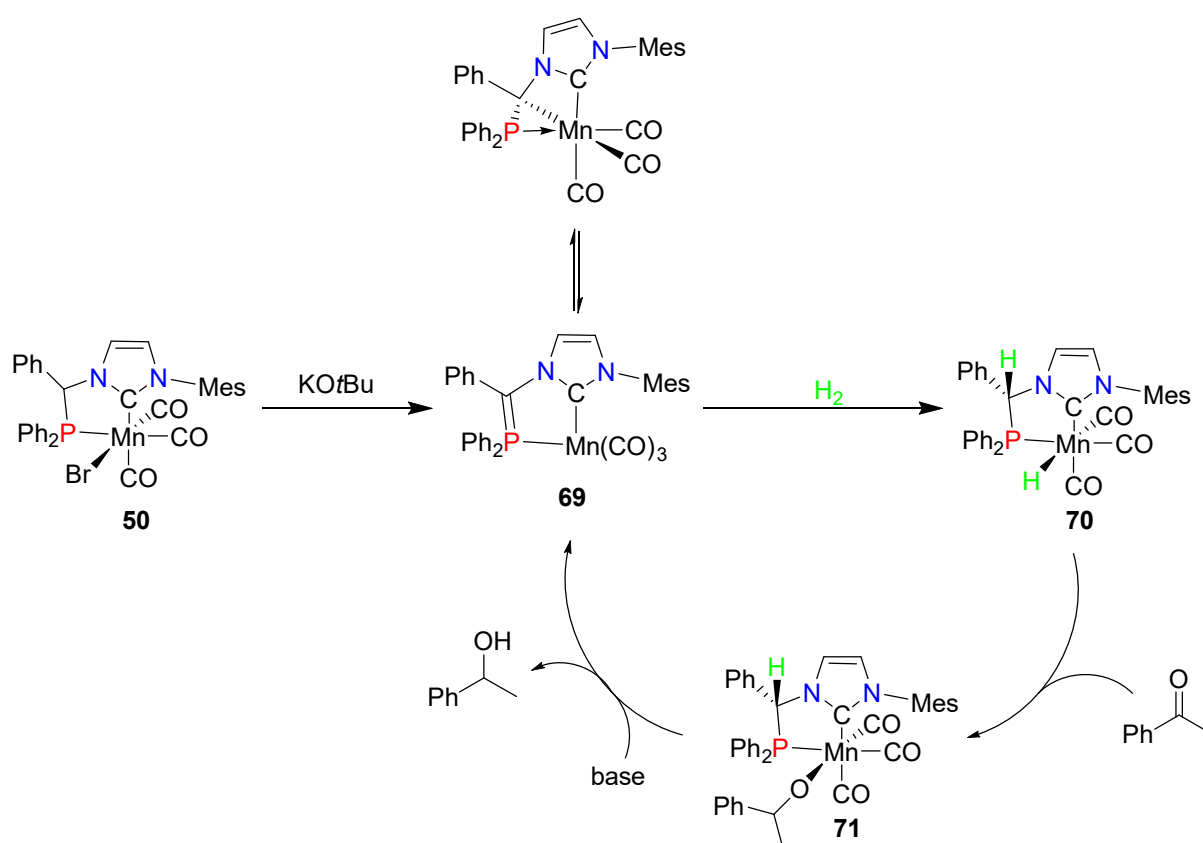


Schéma 5.12. Mécanisme d'hydrogénation de l'acétophénone par le complexe de manganèse(I) **50** à ligand phosphine-NHC

V. Conclusion

Le bras des ligands phosphine-NHC peut être facilement déprotoné grâce à la présence du groupement phényle qui rend le proton de la position benzylique plus acide. La déprotonation de cette position a été prouvée par spectroscopie RMN à basse température pour des complexes de manganèse(I) et de palladium(II). De plus, pour ce dernier, la position déprotonée a été protégée par un groupement méthyle, ce qui est une autre preuve de la

réactivité du bras vis-à-vis d'une base car aucune différence n'est observée pour la coordination des ligands phosphine-NHC et allyl.

Une étude théorique et l'étude par spectroscopie infrarouge pour le complexe de manganèse ont permis de comprendre davantage la structure possible du complexe **69** en solution. En effet, la spectroscopie infrarouge a permis d'éliminer la structure zwitterionique du complexe et les calculs théoriques permettent d'imaginer un équilibre entre l'espèce pentacoordonnée possédant un ylure de phosphore métallasubstitué **69(P)** et l'espèce hexacoordonnée **69(H)**.

Ce complexe déprotoné peut activer différents types de liaison X–H comme la liaison C–H de l'acétonitrile ou la liaison H–H du dihydrogène, dans le cas du palladium(II) et du manganèse(I) respectivement, grâce à un procédé de coopération métal-ligand unique puisqu'il met en jeu la formation d'un intermédiaire un ylure de phosphore métallasubstitué. Cette dernière réactivité a permis d'essayer le complexe **50** en catalyse d'hydrogénation d'acétophénone pour donner une conversion quantitative dans des conditions comparables aux meilleurs systèmes connus avec des complexes de manganèse.

VI. Bibliographie

- (1) Nakajima, Y.; Ozawa, F. *Organometallics* **2012**, 31 (5), 2009–2015.
- (2) Khusnutdinova, J. R.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (42), 12236–12273.
- (3) Abdellah, I.; Lepetit, C.; Canac, Y.; Duhayon, C.; Chauvin, R. *Chem. - Eur. J.* **2010**, 16 (44), 13095–13108.
- (4) Oertel, A. M.; Ritleng, V.; Chetcuti, M. J.; Veiros, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (39), 13588–13589.
- (5) Oertel, A. M.; Freudenreich, J.; Gein, J.; Ritleng, V.; Veiros, L. F.; Chetcuti, M. J. *Organometallics* **2011**, 30 (12), 3400–3411.
- (6) Zhao, B.; Han, Z.; Ding, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (18), 4744–4788.
- (7) Crabtree, R. H. *New J Chem* **2011**, 35 (1), 18–23.
- (8) Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30 (2), 97–102.
- (9) Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (1), 40–73.
- (10) Noyori, R.; Koizumi, M.; Ishii, D.; Ohkuma, T. *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73 (2), 227–232.
- (11) Noyori, R.; Kitamura, M.; Ohkuma, T. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2004**, 101 (15), 5356–5362.
- (12) Ikariya, T.; Blacker, A. J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40 (12), 1300–1308.
- (13) Ikariya, T.; Gridnev, I. D. *Top. Catal.* **2010**, 53 (13), 894–901.
- (14) Ikariya, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, 84 (1), 1–16.
- (15) Dub, P. A.; Ikariya, T. *ACS Catal.* **2012**, 2 (8), 1718–1741.
- (16) Li, H.; Hall, M. B. *ACS Catal.* **2015**, 5 (3), 1895–1913.
- (17) Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *New J Chem* **2013**, 37 (1), 21–27.
- (18) Sues, P. E.; Demmans, K. Z.; Morris, R. H. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (21), 7650–7667.
- (19) Morris, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48 (5), 1494–1502.
- (20) Berben, L. A. *Chem. - Eur. J.* **2015**, 21 (7), 2734–2742.
- (21) Grützmacher, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (10), 1814–1818.
- (22) Zhang, J.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (7), 1113–1115.
- (23) Chakraborty, S.; Lagaditis, P. O.; Förster, M.; Bielinski, E. A.; Hazari, N.; Holthausen, M. C.; Jones, W. D.; Schneider, S. *ACS Catal.* **2014**, 4 (11), 3994–4003.
- (24) Zhang, J.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (31), 10840–10841.
- (25) Käß, M.; Friedrich, A.; Drees, M.; Schneider, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (5), 905–907.
- (26) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09 Revision C.01*; Gaussian Inc. Wallingford CT, **2009**.

- (27) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125* (19), 194101.
- (28) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305.
- (29) Nerush, A.; Vogt, M.; Gellrich, U.; Leitus, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (22), 6985–6997.
- (30) Schmidbaur, H.; Jeong, J.; Schier, A.; Graf, W.; Wilkinson, D. L.; Mueller, G.; Krueger, C. *New J. Chem.* **1989**, *13*, 341–352.
- (31) Benhamou, L.; Bastin, S.; Lugan, N.; Lavigne, G.; César, V. *Dalton Trans* **2014**, *43* (11), 4474–4482.
- (32) Sipos, G.; Ou, A.; Skelton, B. W.; Falivene, L.; Cavallo, L.; Dorta, R. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22* (20), 6939–6946.
- (33) Falivene, L.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 101–114.
- (34) Elangovan, S.; Topf, C.; Fischer, S.; Jiao, H.; Spannenberg, A.; Baumann, W.; Ludwig, R.; Junge, K.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (28), 8809–8814.
- (35) Espinosa-Jalapa, N. A.; Nerush, A.; Shimon, L. J. W.; Leitus, G.; Avram, L.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23* (25), 5934–5938.
- (36) Elangovan, S.; Garbe, M.; Jiao, H.; Spannenberg, A.; Junge, K.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (49), 15364–15368.
- (37) Tondreau, A. M.; Boncella, J. M. *Polyhedron* **2016**, *116*, 96–104.
- (38) Valyaev, D. A.; Lavigne, G.; Lugan, N. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *308*, 191–235.
- (39) Sampson, M. D.; Nguyen, A. D.; Grice, K. A.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Kubiak, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (14), 5460–5471.
- (40) Elangovan, S.; Neumann, J.; Sortais, J.-B.; Junge, K.; Darcel, C.; Beller, M. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12641–12648.
- (41) Kallmeier, F.; Irrgang, T.; Dietel, T.; Kempe, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (39), 11806–11809.
- (42) Mukherjee, A.; Nerush, A.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Espinosa Jalapa, N. A.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (13), 4298–4301.
- (43) Zhang, G.; Zeng, H.; Wu, J.; Yin, Z.; Zheng, S.; Fettinger, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (46), 14369–14372.
- (44) Attack, T. C.; Cook, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (19), 6139–6142.
- (45) Sampson, M. D.; Kubiak, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (4), 1386–1393.
- (46) Sampson, M. D.; Nguyen, A. D.; Grice, K. A.; Moore, C. E.; Rheingold, A. L.; Kubiak, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (10), 3718–3718.
- (47) Mukhopadhyay, T. K.; Flores, M.; Groy, T. L.; Trovitch, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (3), 882–885.
- (48) Garbe, M.; Junge, K.; Walker, S.; Wei, Z.; Jiao, H.; Spannenberg, A.; Bachmann, S.; Scalone, M.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (37), 11237–11241.
- (49) Widegren, M. B.; Harkness, G. J.; Slawin, A. M. Z.; Cordes, D. B.; Clarke, M. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (21), 5825–5828.

Conclusion générale

Cette thèse s'articulait autour d'une méthode originale d'élaboration de ligands polydents à motif phosphine-carbène N-hétérocyclique (NHC) basée sur la réactivité unique de complexes de manganèse(I) à ligand méthylènegphosphonium $\text{CpMn(CO)}_2(\eta^2\text{-R}_2\text{P}^+=\text{C(H)Ph})$ vis-à-vis de dérivés de l'imidazole judicieusement choisis, les études préliminaires de la chimie de coordination pour ces ligands et de la réactivité de complexes de métaux de transition résultants.

La synthèse efficace d'une variété de complexes de méthylènegphosphonium $\text{CpMn(CO)}_2(\eta^2\text{-R}_2\text{P}^+=\text{C(H)Ph})$ à partir du cymantène, CpMn(CO)_3 , et de phosphines secondaires HPR_2 portant différents groupements sur l'atome de phosphore a été développée permettant d'obtenir ces dérivés avec des bons rendements à une échelle allant jusqu'à 20 mmol, échelle intéressante pour des applications synthétiques. Les études spectroscopiques, structurales et théoriques ont permis de mettre en évidence quelques analogies entre les complexes méthylènegphosphonium cationiques $\text{Cp(CO)}_2\text{Mn}(\eta^2\text{-R}_2\text{P}^+=\text{C(H)Ph})$ et les complexes η^2 -alcène $\text{Cp(CO)}_2\text{Mn}(\eta^2\text{-R}_2\text{C}=\text{C(R')R''})$ neutres telles que la structure électronique permettant en particulier une rotation plus ou moins facile du autour de la liaison métal-[hétéro]alcène. Une barrière de rotation beaucoup plus grande pour le complexe $\text{Cp(CO)}_2\text{Mn}(\eta^2\text{-tBu}_2\text{P}^+=\text{C(H)Ph})$ a été rationalisée par une conformation privilégiée de ce complexe impliquant une interaction intramoléculaire faible $\text{C-H}\cdots\text{C}\equiv\text{O}$ entre la liaison C-H de position ortho du phényl et un de ligand carbonyle.

La réactivité des complexes méthylènegphosphonium de manganèse $\text{Cp(CO)}_2\text{Mn}(\eta^2\text{-R}_2\text{P}^+=\text{C(H)Ph})$ vis-à-vis des nucléophiles apparait centrée sur l'atome de carbone du ligand, donc radicalement opposée à celle des sels de méthylènegphosphonium libres $\text{R}_2\text{P}^+=\text{C(R')R''}$ qui réagissent au niveau de l'atome de phosphore. Cette repolarisation formelle de la liaison $\text{C}=\text{P}$ dans les sels de méthylènegphosphonium coordonnés au manganèse a été expliquée par des calculs DFT comme le résultat du contrôle thermodynamique de l'addition du nucléophile pour donner des complexes phosphines très stables $\text{CpMn(CO)}_2(\kappa^1\text{-R}_2\text{P-C(H)Ph-Nu})$. La méthode de "strain activation analysis" montre que le ligand méthylènegphosphonium dans le complexe est parfaitement pré-organisé pour accommoder des nucléophiles sur l'atome de carbone avec un minimum de déformations de la molécule.

Ce phénomène de repolarisation formelle de la liaison $\text{C}=\text{P}$ a été exploité pour la préparation d'une bibliothèque de pré-ligands de type phosphine- C(H)Ph -imidazolium par attaque nucléophile d'imidazoles N-substitués sur les complexes méthylènegphosphonium de manganèse $\text{Cp(CO)}_2\text{Mn}(\eta^2\text{-R}_2\text{P}^+=\text{C(H)Ph})$ suivie d'une étape de démétallation des complexes de phosphine intermédiaires par irradiation dans le visible en solution dans le dichlorométhane. Selon la nature du substituant porté par l'azote de l'imidazole, cette approche a permis d'obtenir de manière directe et efficace des pré-ligands bidentes ($\text{R}' =$

alkyl ou aryl), pinces à cœur NHC portant des bras divers (pyridine, thioéther, NHC, ou ylure de phosphonium) ou même des architectures tétradentes de type bis-NHC-bis-phosphine.

Des études préliminaires de chimie de coordination d'une sélection de ces nouveaux ligands avec des métaux de transition de la première (Mn, Ni, Cu) et de la deuxième (Rh, Pd) ligne du tableau périodique ont été réalisées. Il a été en particulier montré que le ligand tridentate phosphine-NHC-pyridine peut être coordonné au métal soit dans un mode bidentate κ^2P,\hat{C} dans un complexes de Pd(II), soit dans un mode de type pince κ^3P,\hat{C},N pour des complexes de Rh(I), Rh(III) ou Ni(II), soit selon un mode de coordination pontant non-conventionnel $\mu-1\kappa^1P;2\kappa^2\hat{C},N$, entre deux atomes métalliques connectés par une interaction métalophile (Cu(I)) ou une liaison covalente (Mn(0)).

Enfin, la déprotonation sélective du lien benzyldène unissant les fragment phosphine et NHC dans des complexes incorporant des ligands bidentes $R_2P-C(H)Ph-NHC$ a conduit à la formation d'espèces extrêmement réactives capables activer une liaison C–H de l'acétonitrile – complexe de Pd(II) – ou la liaison H–H du dihydrogène – complexe de Mn(I) – dans des conditions particulièrement douces. La réaction conduit alors à une restauration du lien benzyldène et formation du complexe palladium-alkyl ou manganèse-hydrure correspondants au travers de ce qui peut être vu comme un nouveau mode de coopération métal-ligand. Cette possibilité a été exploitée en série manganèse en catalyse d'hydrogénation de cétones et a conduit à un système d'une efficacité tout à fait comparable aux meilleurs systèmes décrits dans la littérature basés sur ce métal.

Experimental part

I. General procedure	227
1) Materials	227
2) Solvents.....	227
3) Photochemical procedures.....	227
4) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy	228
5) Infrared spectroscopy	228
6) Mass spectroscopy	228
7) Elemental analysis.....	228
8) X-Ray Crystallography	228
II. Synthetic methods	229
1) Chapter 2	229
2) Chapter 3	240
3) Chapter 4	260
4) Chapter 5	272
III. X-ray experimental data	277
IV. Bibliography	281

Experimental part

I. General procedure

1) Materials

Unless otherwise stated, all manipulations were performed under an inert atmosphere of dry nitrogen by using standard vacuum line and Schlenk line techniques. Manganese complexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OEt}$ **2**,¹ $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{C}-\text{Ph}]\text{BPh}_4$ [**3**] BPh_4 ,² phosphines HPPH_2 ,³ $\text{HP}(i\text{Pr})_2$,⁴ $\text{HP}(t\text{Bu})_2$,⁵ $\text{HP}(\text{NiPr}_2)_2$,⁶ and metallic precursors $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$,⁷ $[\text{NiBr}_2(\text{NCiPr})]_n$,⁸ $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$,⁹ $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ ¹⁰ were prepared according to previously described procedures. Substituted imidazoles were synthesized according to slightly modified procedures described in literature.^{11–17} All other reagent grade chemicals were purchased from commercial sources and were used as received. Chromatographic purification of the compounds was performed on silica (0.060–0.200 mm, 60 Å) obtained from Acros Organics or on neutral alumina (Brockmann type III (4.7% water), 50–200 µm) obtained from Acros, flushed with nitrogen just before use. A liquid nitrogen/ethanol slush bath was used to maintain samples at the desired low temperature.

2) Solvents

Dry and oxygen-free organic solvents (THF, Et_2O , CH_2Cl_2 , toluene, pentane) were obtained using LabSolv (Innovative Technology) solvent purification system. Acetonitrile was dried over P_2O_5 and distilled under argon prior to use. Hexane, toluene, THF and CH_2Cl_2 used for column chromatography purification were deoxygenated by nitrogen bubbling during 15–20 min. Deuterated chloroform used for NMR spectroscopy was filtered through a short column of basic alumina, degassed by three freeze-pump-thaw cycles and stored over molecular sieves (4 Å). Other deuterated solvents (C_6D_6 , $\text{THF}-d_8$, CD_2Cl_2 , $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, CD_3CN) were degassed by three freeze-pump-thaw cycles and stored over molecular sieves (4 Å). $\text{DMSO}-d_6$ was degassed at room temperature and stored over molecular sieves (4 Å).

3) Photochemical procedures

Photochemical demetallation of complexes $[\text{R,R}'\textbf{27}]\text{BF}_4$, $[\text{R}\textbf{33}]\text{BF}_4$, $[\textbf{34}]\text{BF}_4$, $[\textbf{35}](\text{BF}_4)_2$, $[\textbf{37}](\text{BF}_4)_2$, $[\textbf{38}](\text{BF}_4)_2$ and $\text{R}\textbf{70}$ was performed in 125 mL reactor with an immersed 150 W Hg medium pressure lamp cooled by Pyrex jacket with circulating water.

4) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy

^1H , ^{31}P , and ^{13}C NMR spectra were obtained on Bruker Avance 400, Avance III HD 400 and Avance 500 spectrometers and referenced to the residual signals of deuterated solvent (^1H and ^{13}C)¹⁸ and to 85% H_3PO_4 (^{31}P external standard).

5) Infrared spectroscopy

Solution IR spectra were recorded in 0.1 mm CaF_2 cells using a Perkin Elmer Frontier FT-IR spectrometer and given in cm^{-1} with relative intensity in parentheses (s –strong, m – medium, w – weak, sh – shoulder).

6) Mass spectroscopy

Mass spectra (ESI mode) were obtained in positive mode using Thermo Scientific LCQ Fleet and Xevo G2 QToF (Waters) instruments.

7) Elemental analysis

Elemental analysis was carried out in LCC du CNRS (Toulouse, France) and University of Montreal (Montreal, Canada) using Perkin Elmer 2400 series II and EAS1108, Fisons instruments S.p.A. analyzers, respectively.

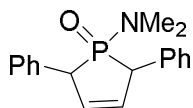
8) X-Ray Crystallography

Data were collected on a Bruker D8/APEX II/Incoatec μS Microsource diffractometer ($[\text{R}^{21}]\text{BF}_4$, **45**, **[48]** BF_4 , **50**, **51**, **[53]** BF_4 , **[54]** BF_4 , **57**, **[59]** $(\text{BF}_4)_2$, **[60]** $(\text{BF}_4)_2$, **61**) or a Bruker D8/APEX II/molten gallium anode diffractometer (**58**). All calculations were performed on a PC compatible computer using the WinGX system.¹⁹ The structures were solved using the SIR92 program,²⁰ which revealed in each instance the position of most of the non-hydrogen atoms. All the remaining non-hydrogen atoms were located by the usual combination of full matrix least-squares refinement and difference electron density syntheses using the SHELX program.²¹ Atomic scattering factors were taken from the usual tabulations. Anomalous dispersion terms for the Rh, Ni, Pd, Mn, Cu, I, Br, Cl, and/or P atoms were included in Fc. All non-hydrogen atoms were allowed to vibrate anisotropically. The hydrogen atoms were generally set in idealized positions (R_3CH , $\text{C-H} = 0.96 \text{ \AA}$; R_2CH_2 , $\text{C-H} = 0.97 \text{ \AA}$; RCH_3 , $\text{C-H} = 0.98 \text{ \AA}$; $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H} = 0.93 \text{ \AA}$; U_{iso} 1.2 or 1.5 times greater than the U_{eq} of the carbon atom to which the hydrogen atom is attached) and their positions refined as “riding” atoms.

II. Synthetic methods

1) Chapter 2

Synthesis of 1-[(N,N)-dimethylamino]-1-r-oxo-2-t.5-t-diphenylphosphol-3-ene (**11**):

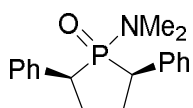


To a suspension of aluminium chloride (6.25 g, 46.9 mmol) in CH_2Cl_2 (100 mL), N,N-dimethylaminophosphinodichloridite (7.4 g, 50.7 mmol) was added. The mixture was stirred at room temperature for 45 minutes and the resulting greenish solution was cooled to 0°C and a pre-cooled solution of 1,4-diphenylbutadiene (8.9 g, 42.7 mmol) in CH_2Cl_2 (250 mL) was slowly added. The reaction mixture was then stirred at 0°C for 16h, then poured in a cold (0°C) mixture of 0.2M aqueous EDTA (400 mL) and an aqueous saturated solution of NaHCO_3 (200 mL). The resulting biphasic mixture was vigorously stirred for 4h at 0°C and then filtered through Celite. The organic layer was decanted and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 (2x100 mL). The combined organic layers were washed with saturated NaHCO_3 (200 mL), 1M HCl (200 mL) and brine (200 mL), dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuo* at room temperature to give the product **11** as a yellowish powder (9.65 g, 75%).²²

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 7.35-7.10 (m, 10H, CH_{Ph}), 6.52 (d, $^3J_{\text{PH}} = 18.6$ Hz, 2H, =CH), 4.27 (d, $^2J_{\text{PH}} = 29.3$ Hz, 2H, CH), 1.85 (d, $^4J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 6H, CH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 69.0 (s)

Synthesis of 1-[(N,N)-dimethylamino]-1-r-oxo-2-t.5-t-diphenylphospholane (**12**):

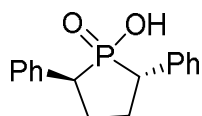


A pressure reactor was charged with **11** (8.14 g, 27.3 mmol), Pd/C (250 mg, 2.7 mmol) and methanol (35 mL). The reactor was purged with hydrogen, and then pressurized to 30 bar of hydrogen. After 48h, the reaction mixture was filtered through Celite and the solvent removed *in vacuo*, giving the product **12** as a white powder (7.3 g, 89%).²²

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 7.30-7.00 (m, 10H, CH_{Ph}), 3.65-3.45 (m, 2H, CH), 2.50-2.30 (m, 4H, CH_2), 1.75 (d, $^4J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 6H, CH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 67.3 (s)

Synthesis of 1-[(N,N)-dimethylamino]-1-r-oxo-2-c,5-t-diphenylphospholane (**14**):



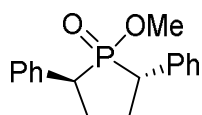
To a solution of **12** (10 g, 33 mmol) in methanol (100 mL), solid sodium methoxide (9.03 g, 167.7 mmol) was added. The resulting suspension was stirred at room temperature for 1h15min, then poured into a 6N solution of aqueous HCl (250 mL) and stirred for additional 4h. The white precipitate was

collected by filtration and washed with water (3x20 mL) to give the racemic phospholanic acid **14** as a white solid (6.33 g, 71%).²²

¹H NMR (400.1Hz, CDCl₃, 25°C): δ 7.30-7.05 (m, 10H, CH_{Ph}), 4.50 (br s, 1H, OH), 3.20-3.00 (m, 2H, CH), 2.50-2.20 (m, 2H, CH₂), 2.10-1.90 (m, 2H, CH₂)

³¹P{¹H} NMR (162.0Hz, CDCl₃, 25°C): δ 66.0 (s)

Synthesis of 1-methoxy-1-oxo-2,5-diphenylphospholane (**15**):

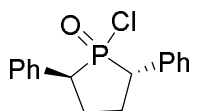


To a solution of **14** (23 mg, 0.08 mmol) in MeCN (3 mL), Cs₂CO₃ (55 mg, 0.16 mmol) was added at room temperature. The mixture was stirred at room temperature for 10 minutes and then MeI (5 μL, 0.08 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at 65°C overnight, cooled to room temperature, filtered through Celite and evaporated under vacuum. The product was purified by column chromatography (SiO₂, Hexanes/EtOAc: 1/2) to give **15** (15 mg, 65%) as a white powder.

¹H NMR (400.1Hz, CDCl₃, 25°C): δ 7.40-7.27 (m, 10H, CH_{Ph}), 3.45-3.40 (m, 1H, CH), 3.23-3.20 (m, 1H, CH), 3.16 (s, 3H, CH₃), 2.53-2.40 (m, 2H, CH₂), 2.17-2.10 (m, 2H, CH₂)

³¹P{¹H} NMR (162.0Hz, CDCl₃, 25°C): δ 65.3 (s)

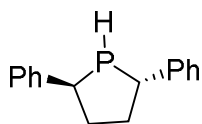
Synthesis of 1-chloro-1-oxo-2,5-diphenylphospholane (**16**):



To a solution of **14** (6.06 g, 22.3 mmol) in THF (100 mL), oxalyl chloride (11.1 mL, 111.4 mmol) was slowly added at 0°C. The resulting mixture was stirred at 0°C for 5 minutes and then at room temperature for 2h. The solvent was removed *in vacuo* to give compound **16** as a white powder, directly used for the preparation of the corresponding secondary phosphine **17**.²³

³¹P{¹H} NMR (162.0Hz, C₆D₆, 25°C): δ 78.5 (s)

Synthesis of 2,5-diphenylphospholane (**17**):

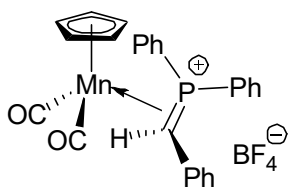


To a suspension of **16** (2.71 g, 11.3 mmol) in diethyl ether (100 mL), solid lithium aluminium hydride (636 mg, 16.7 mmol) was added portionwise at 0°C. The solution was stirred at room temperature for 16h, hydrolyzed with a minimum of water and filtered to give a colorless solution. The solvent was removed *in vacuo* and phospholane **17** was obtained as a white solid (1.63 g, 60%).²³

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 7.25-7.10 (m, 10H, CH_{Ph}), 3.90 (m, 1H, CH), 3.35 (m, 2H, CH), 2.55-2.45 (m, 2H, CH₂), 2.15-1.75 (m, 2H, CH₂)

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ -17.8 (s)

Synthesis of [Cp(CO)₂Mn(η²-P,C-Ph₂P=C(H)Ph)]BF₄ ([^{Ph}**21**]BF₄):



To a solution of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OEt}$ (6.2 g, 20 mmol) in hexane (200 mL), a 1.0 M solution of boron trichloride in hexane (44 mL, 44 mmol) was added rapidly *via* syringe at -60°C under vigorous stirring to form an abundant yellow-brown precipitate. After stirring for an additional 15 min at -80°C , the supernatant was removed by means of a cannula tipped with filter paper. The resulting precipitate of $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]\text{BCl}_4$ (**[3]** BCl_4) was washed with hexane (100 mL) and then dissolved in THF (200 mL) at -80°C . At this temperature a solution of Ph_2PH (3.47 mL, 20 mmol) and $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (17.5 mL, 100 mmol) in THF (30 mL) was added dropwise over ca. 1 h. The resulting orange-brown solution of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{PPh}_2$ (**^{Ph}19**) was stirred for additional 15 min and then was rapidly filtered in cold through an alumina column (4x8 cm) using cold THF as an eluent to afford a deep red solution containing $\text{Cp}(\text{CO})\text{Mn}(\eta^3\text{-Ph}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}=\text{O})$ (**^{Ph}20**) as a major organometallic product according to IR data (IR (THF): ν_{CO} 1932 cm^{-1} (s), $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{O}}$ $1765\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ (m br.)). The volatiles were removed under vacuum to give a red waxy residue. Then toluene (300 mL) and nitrogen saturated 1M NaOH_{aq} (100 mL) were added and the resulting biphasic mixture was vigorously shaken until complete dissolution of the red precipitate of the phosphinoketene complex **^{Ph}20**. Deep red organic layer was rapidly separated from yellow heterogeneous aqueous phase and the aqueous layer was additionally extracted with toluene (3x20 mL). Combined toluene fractions were filtered consequently through a pad of Na_2SO_4 (2x10 cm) and Celite (2x2 cm), evaporated and thoroughly dried under vacuum. The crude **^{Ph}20** was dissolved in CH_2Cl_2 (150 mL) at -80°C and $\text{HBF}_4\cdot\text{OEt}_2$ (2.75 mL, 20.0 mmol) was added dropwise. The color of the solution rapidly changed from red to orange and yellow precipitate appeared. The cooling bath was removed and reaction mixture was allowed to reach room temperature. The resulting orange solution was filtered through Celite and diethyl ether (150 mL) was added slowly under vigorous stirring to induce the formation of an abundant yellow precipitate of the target product $[\text{^{Ph}21}]\text{BF}_4$. The orange supernatant was removed using a cannula tipped with filter paper and the precipitate was washed with ether (150 mL) and dried under vacuum to give $[\text{^{Ph}21}]\text{BF}_4$ as air-stable non-hydroscopic yellow microcrystalline material actually analyzing as $[\text{^{Ph}21}]\text{BF}_4\cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (7.5 g, 67%).²⁴

^1H NMR (500.3 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 7.90-7.50 (m, 10H, CH_{PPh_2}), 7.24-7.12 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.02-6.96 (m, 2H, CH_{Ph}), 5.33 (s, 0.5H, CH_2Cl_2 solvate), 5.19 (s, 5H, Cp), 4.98 (very broad s overlapped with Cp signal, 1H, CHPh)

^1H NMR (500.3 MHz, CD_2Cl_2 , -10°C): δ 8.10-7.40 (m, 10H, CH_{PPh_2}), 7.28-7.10 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.02-6.89 (m, 2H, CH_{Ph}), 5.33 (s, 0.5H, CH_2Cl_2 solvate), 5.18 (s, 5H, Cp), 5.03 (br. s, 1H, CHPh)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 22.7 (br. s)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , -10°C): δ 23.9 (br. s, minor), 22.0 (br. s, major)

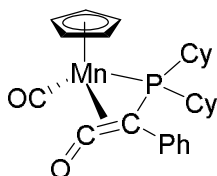
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , -10°C): δ 225.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 31.9\text{ Hz}$, $\text{Mn}-\text{CO}$), 223.8 (br. s, $\text{Mn}-\text{CO}$), 136.9 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 135.4 (d, $J_{\text{CP}} = 8.3\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 134.1 (s, CH_{Ph}), 133.4 (s, CH_{Ph}), 132.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10.0\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 130.7 (s, CH_{Ph}), 130.4 (d, $J_{\text{CP}} = 11.4\text{ Hz}$, CH_{Ph}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 128.3 (s, CH

Ph), 123.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 68.8$ Hz, $C_{\text{ipso PPh}_2}$), 92.4 (s, Cp minor), 91.2 (s, Cp major), 18.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 19.5$ Hz, $\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$)

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2034.0 (s), 1982.0 cm^{-1} (s)

Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{BF}_4\text{MnO}_2\text{P} \cdot 0.25\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 56.36; H, 3.93; found: C, 55.94; H, 3.87.

Synthesis of $\text{Cp}(\text{CO})\text{Mn}(\eta^3\text{-Cy}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}=\text{O})$ (**Cy20**):



To a solution of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{OEt}$ (6.2 g, 20.0 mmol) in hexane (200 mL), a 1.0 M solution of boron trichloride in hexane (44 mL, 44 mmol) was added rapidly via syringe at -60°C under vigorous stirring to form an abundant yellow-brown precipitate. After stirring for an additional 15 min at -80°C , the supernatant was removed by means of a cannula tipped with filter paper. The resulting precipitate of $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]\text{BCl}_4$ (**[3]** BCl_4) was washed with hexane (100 mL) and then dissolved in THF (200 mL) at -80°C . At this temperature a solution of Cy_2PH (5.6 mL, 20.0 mmol) and $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (17.5 mL, 100.0 mmol) in THF (30 mL) was added dropwise over *ca.* 1 h. The resulting orange-brown solution of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{PCy}_2$ (**Cy19**) was stirred for additional 15 min and then was rapidly filtered in cold through an alumina column (4x8 cm) using cold THF as an eluent to afford a deep red solution containing $\text{Cp}(\text{CO})\text{Mn}(\eta^3\text{-Cy}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}=\text{O})$ (**Cy20**) as a major organometallic product according to IR data (IR (THF): ν_{CO} 1914.5 cm^{-1} (s), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1750-1645 cm^{-1} (m br.)). The volatiles were removed under vacuum to give a red waxy residue. Then toluene (300 mL) and nitrogen saturated 1M NaOH_{aq} (100 mL) were added and the resulting biphasic mixture was vigorously shaken until complete dissolution of the red precipitate of the phosphinoketene complex. Deep red organic layer was rapidly separated from yellow heterogeneous aqueous phase and the aqueous layer was additionally extracted with toluene (3x20 mL). Combined toluene fractions were filtered consequently through a pad of Na_2SO_4 (2x10 cm) and Celite (2x2 cm). The resulting red solution was concentrated to *ca.* 50 mL and hexane (300 mL) was added slowly under stirring to induce the crystallization of the product **Cy20**, which was finished at -20°C overnight. Orange solution was removed using a cannula tipped with filter paper and the precipitate was washed with hexane (50 mL) and dried under vacuum to give complex **Cy20** (5.08 g, 55%) as red-brown crystals.

The solution was evaporated under vacuum and the residue was purified by column chromatography on silica (2x10 cm). Orange band containing the complex $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\kappa^1\text{-PCy}_2\text{C}(\text{H})\text{PhPCy}_2)$ (**23**) was eluted with toluene. After the evaporation of the solvent and recrystallization of the crude product from ether/hexane at -20°C , pure complex **23** (1.19 g, 18%) was isolated as a yellow microcrystalline solid.²⁴

Cy20: ^1H NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 7.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{ortho Ph}}$), 7.11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{meta Ph}}$), 7.00 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{para Ph}}$), 4.52 (s, 5H, Cp), 2.39-2.26 (m, 1H, Cy), 2.02-1.90 (m, 3H, Cy), 1.68-0.79 (m, 18H, Cy)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 36.8 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 239.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.2$ Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{O}$), 234.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 31.7$ Hz, $\text{Mn}-\text{CO}$), 140.3 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 131.3 (s, CH_{Ph}), 128.4 (s, CH_{Ph}), 125.0 (s, CH_{Ph}), 84.8 (s, Cp), 39.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 24.8$ Hz, CH_{Cy}), 37.25 (d, $^1J_{\text{CP}} = 17.8$ Hz, CH_{Cy}), 31.3 (s, CH_2_{Cy}), 30.7 (s, CH_2_{Cy}), 30.1 (s, CH_2_{Cy}), 29.4 (s, CH_2_{Cy}), 27.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz, CH_2_{Cy}), 27.3 (s, CH_2_{Cy}), 27.2 (s, CH_2_{Cy}), 27.05 (s, CH_2_{Cy}), 26.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz, CH_2_{Cy}), 26.3 (s, CH_2_{Cy}), 25.6 (s, CH_2_{Cy}), -27.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 22.1$ Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{O}$)

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 1914.5 cm^{-1} (s), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1750-1645 cm^{-1} (m br.)

Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{MnO}_2\text{P}$: C, 67.53; H, 6.97; found: C, 67.59; H, 6.68

23:

^1H NMR (400.2 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 7.90-7.65 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.45-7.23 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.08-6.95 (m, 2H, CH_{Ph}), 6.92-6.72 (m, 1H, CH_{Ph}), 4.05 (d, $J_{\text{PH}} = 1.2$ Hz, Cp), 3.42 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 11.0$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, 1H, CHPh), 2.92-2.78 (m, 2H, Cy), 2.66-2.55 (m, 1H, Cy), 2.48-2.35 (m, 1H, Cy), 2.18-2.02 (m, 3H, Cy), 2.07-1.14 (m, 33H, Cy), 1.08-0.94 (m, 2H, Cy), 0.86-0.64 (m, 1H, Cy), 0.05 (d, $J_{\text{HH}} = 12.6$ Hz, 1H, Cy)

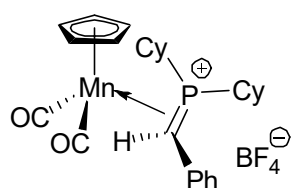
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 105.45 (br. d, $^2J_{\text{PP}} = 14.5$ Hz, $\text{Mn}-\text{PCy}_2$), 2.7 ppm (d, $^2J_{\text{PP}} = 20.6$ Hz, $\text{C}(\text{H})\text{Ph}-\text{PCy}_2$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 235.65 (d, $^2J_{\text{CP}} = 22.9$ Hz, $\text{Mn}-\text{CO}$), 235.15 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.9$ Hz, $\text{Mn}-\text{CO}$), 139.9 (t, $^2J_{\text{CP}} = 4.1$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 130.8 (br. s, Ph), 130.1 (br. s, Ph), 128.4 (s, Ph), 126.0 (s, Ph), 81.4 (s, Cp), 43.05 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 16.5$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 1.6$ Hz, CH_{Cy}), 41.85 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 53.2$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, CH_{Cy}), 40.45 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 18.8$ Hz, $^1J_{\text{CP}} = 18.7$ Hz, PCHPh), 35.5 (s, CH_2_{Cy}), 35.2 (s, CH_2_{Cy}), 35.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 21.5$ Hz, CH_{Cy}), 33.15 (br. s, CH_2_{Cy}), 32.6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 22.9$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz, CH_{Cy}), 32.25 (d, $J_{\text{CP}} = 21.0$ Hz, CH_2_{Cy}), 31.25 (d, $J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, CH_2_{Cy}), 31.2 (d, $J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz, CH_2_{Cy}), 30.5 (s, CH_2_{Cy}), 29.6 (s, CH_2_{Cy}), 29.5 (d, $J_{\text{CP}} = 18.4$ Hz, CH_2_{Cy}), 29.15 (d, $J_{\text{CP}} = 12.0$ Hz, CH_2_{Cy}), 28.6 (d, $J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz, CH_2_{Cy}), 28.3 (s, CH_2_{Cy}), 27.7 (d, $J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, CH_2_{Cy}), 27.55 (d, $J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, CH_2_{Cy}), 27.5 (d, $J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, CH_2_{Cy}), 27.3 (d, $J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, CH_2_{Cy}), 26.85 (d, $J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, CH_2_{Cy}), 26.5 (d, $J_{\text{CP}} = 11.8$ Hz, CH_2_{Cy})

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 1919.3 (s), 1850.0 cm^{-1} (s)

Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{38}\text{H}_{55}\text{MnO}_2\text{P}_2$: C, 69.08; H, 8.39; found: C, 68.79; H, 8.77.

Synthesis of $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-P,C-Cy}_2\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{BF}_4$ ($[\text{Cy}21]\text{BF}_4$) :



To a solution of complex $\text{Cy}20$ (5.0 g, 10.8 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL), $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (1.63 mL, 11.9 mmol) was added dropwise at -80°C *via* syringe. Initially deep red solution immediately turned orange and IR spectrum indicated the complete conversion of **4b**. Reaction mixture was warmed up to RT, filtered through Celite, concentrated to *ca.* 5 mL and ether (80 mL) was added dropwise. Yellow supernatant was removed by

dissolution of the red precipitate of the phosphinoketene complex. Deep red organic layer was rapidly separated from yellow heterogeneous aqueous phase and the aqueous layer was additionally extracted with toluene (3x20 mL). Combined toluene fractions were filtered consequently through a pad of Na₂SO₄ (2x10 cm) and Celite (2x2 cm), evaporated and thoroughly dried under vacuum. The crude ⁱPr²⁰ obtained was dissolved in THF (80 mL) at –80°C and HBF₄•OEt₂ (385 μL, 2.8 mmol) was added dropwise. The color of the solution rapidly changed from red to orange and yellow precipitate appeared. The cooling bath was removed and reaction mixture was allowed to reach room temperature and then was evaporated under vacuum. The residue was dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL) and the resulting solution was filtered through Celite, concentrated to a half of its volume and the product [ⁱPr²¹]BF₄ was precipitated by slow addition of diethyl ether (60 mL) under vigorous stirring. The orange supernatant was removed by decantation and the precipitate was washed with ether (30 mL) and dried under vacuum to give [ⁱPr²¹]BF₄ as air-stable non-hygroscopic yellow powder (867 mg, 66%).

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 7.35-7.19 (m overlapped with residual solvent protons, 5H, CH_{Ph}), 5.28 (s, 5H, Cp), 4.17 (br s, 1H, CHPh), 2.75-2.45 (m, 1H, PCH(CH₃)₂), 2.42-2.23 (m, 1H, PCH(CH₃)₂), 1.80 (dd, ³J_{PH} = 20.4 Hz, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.64 (br dd, ³J_{PH} = 17.1 Hz, ³J_{HH} = 2.2 Hz, 3H, PCH(CH₃)₂), 1.52 (br d, ³J_{PH} = 16.5 Hz, 6H, PCH(CH₃)₂)

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, –60°C): δ 7.32 (br. s overlapped with residual solvent protons, 8H, CH_{Ph}), 5.42 (s, 5H, Cp major), 5.09 (s, Cp minor), 4.57 (br s, 1H, CHPh), 3.27-3.14 (br. s, PCH(CH₃)₂ minor), 2.39 (br. s, 1H, PCH(CH₃)₂), 2.21 (br. s, 1H, PCH(CH₃)₂), 1.84-1.49 (m, 12H, PCH(CH₃)₂)

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 44.0 (br s)

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, –60°C): δ 50.3 (s, minor), 41.2 (br. s, major)

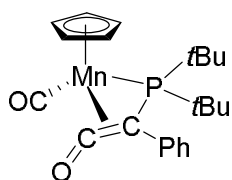
¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 227.0 (d, ²J_{CP} = 28.1 Hz, Mn–CO), 224.1 (br s, Mn–CO), 137.6 (d, ²J_{CP} = 5.6 Hz, C_{ipso} Ph), 129.8 (d, ³J_{CP} = 4.7 Hz, CH_{ortho} Ph), 129.4 (s, CH_{meta} Ph), 128.2 (s, CH_{para} Ph), 90.1 (s, Cp), 33.0 (very broad s, PCH(CH₃)₂), 32.3 (d, ¹J_{CP} = 26.6 Hz, PCH(CH₃)₂), 25.3 (d, ²J_{CP} = 6.9 Hz, PCH(CH₃)₂), 23.8 (br s, P=C(H)Ph), 21.7 (d, ²J_{CP} = 7.0 Hz, PCH(CH₃)₂), 19.8 (s, PCH(CH₃)₂), 19.3 (s, PCH(CH₃)₂)

¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, –60°C): δ 227.0 (d, ²J_{CP} = 42.0 Hz, Mn–CO), 223.5 (br s, Mn–CO), 137.3 (br. s, C_{ipso} Ph), 129.8 (br. s, CH_{ortho} Ph), 128.9 (s, CH_{meta} Ph), 127.7 (s, CH_{para} Ph), 90.9 (s, Cp minor), 89.3 (s, Cp major), 35.0 (d, ¹J_{CP} = 24.2 Hz, PCH(CH₃)₂), 32.2 (d, ¹J_{CP} = 28.9 Hz, PCH(CH₃)₂), 24.5 (br s, PCH(CH₃)₂), 22.0 (d, ¹J_{CP} = 34.7 Hz, P=C(H)Ph), 21.4 (br. s, PCH(CH₃)₂), 19.8 (s, PCH(CH₃)₂), 19.0 (s, PCH(CH₃)₂)

IR (CH₂Cl₂): ν_{CO} 2020.5 (s), 1972.0 cm^{–1} (s)

Anal. Found: C, 50.79; H, 5.24; Calcd. for C₂₀H₂₅BF₄MnO₂P (M = 470.1) C, 51.10; H, 5.36

Synthesis of [Cp(CO)Mn(η³-tBu₂P(Ph)C=C=O)] (tBu²⁰):



To a solution of $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]\text{BCl}_4$ (**[3]BCl₄**), generated from **2** (930 mg, 3.0 mmol) and a 1.0 M solution of boron trichloride in hexane (6.6 mL, 6.6 mmol) as described above, in THF (100 mL), a solution of $[\text{tBu}_2\text{PH}_2]\text{BF}_4$ (702 mg, 3 mmol) and $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (3.13 mL, 18 mmol) in THF (20 mL) was added dropwise at -70°C over *ca.* 1 h. The resulting orange-brown solution of $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{PtBu}_2$ (***t*Bu19**) was stirred for additional 15 min and then was rapidly filtered in cold through an alumina column (4×8 cm) using cold THF as an eluent to afford a deep red solution containing $\text{Cp}(\text{CO})\text{Mn}(\eta^3\text{-tBu}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}=\text{O})$ (***t*Bu20**) as a major organometallic product according to IR data (IR (THF): ν_{CO} 1915.5 cm^{-1} (s), $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{O}}$ 1757-1655 cm^{-1} (m br.)). The volatiles were removed under vacuum to give a red waxy residue. Then toluene (200 mL) and nitrogen saturated 1M NaOH_{aq} (30 mL) were added and the resulting biphasic mixture was vigorously shaken until complete dissolution of the red precipitate of the phosphinoketene complex ***t*Bu20**. Deep red organic layer was rapidly separated from yellow heterogeneous aqueous phase and the aqueous layer was additionally extracted with toluene (3×20 mL). Combined toluene fractions were filtered consequently through a pad of Na_2SO_4 (2×10 cm) and Celite (2×2 cm), concentrated to *ca.* 70 mL and hexane (250 mL) was added slowly under stirring to induce the crystallization of the product ***t*Bu20**, which was finished at -20°C overnight. The supernatant was removed using a cannula tipped with filter paper and the precipitate was washed with hexane (50 mL) and dried under vacuum to give complex ***t*Bu20** (0.86 g, 70%) as brown microcrystalline solid.

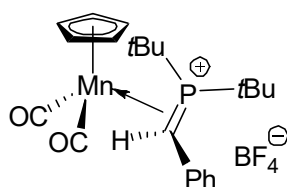
^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 7.24-7.13 (m, 5H, CH_{Ph}), 4.88 (s, 5H, Cp), 1.32 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

^{31}P NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 54.5 (s)

^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 245.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.5$ Hz, $\text{P}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$), 237.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 33.0$ Hz, $\text{Mn}-\text{CO}$), 138.1 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 132.1 (s, CH_{Ph}), 128.2 (s, CH_{Ph}), 125.4 (s, CH_{Ph}), 85.7 (s, Cp), 39.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, C_{tBu}), 39.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 13.6$ Hz, C_{tBu}), 31.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, CH_3_{tBu}), 31.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz, CH_3_{tBu}), -18.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, $\text{P}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$)

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 1915.5 (s), $\nu_{\text{C}=\text{C}=\text{O}}$ 1757-1655 cm^{-1} (m br.)

Synthesis of $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-P,C-tBu}_2\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{Ph})]\text{BF}_4$ (***t*Bu21**BF₄):



To a solution of ***t*Bu20** (820 mg, 2 mmol) in THF (40 mL), $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (275 μL , 2.0 mmol) was added dropwise at -80°C . The reaction mixture was allowed to reach slowly room temperature over *ca.* 3 h and the resulting yellow suspension was evaporated to dryness. The residue was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL) and the resulting solution was filtered through Celite, concentrated to a half of its volume and the product ***t*Bu21**BF₄ was precipitated by slow addition of diethyl ether (60 mL) under vigorous stirring. The supernatant was removed by decantation and the precipitate was washed with ether (30

mL) and dried under vacuum to give [^tBu²¹]BF₄ (925 mg, 93% or 65% starting from alkoxycarbene complex **2**) as air-stable non-hygroscopic yellow powder.

¹H NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 7.56 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, CH_{ortho} Ph), 7.56 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, CH_{meta} Ph), 7.56 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, CH_{para} Ph), 5.45 (s, 5H, Cp), 4.85 (br s, 1H, CHPh), 1.55 (br d, ³J_{PH} = 2.3 Hz, 9H, PC(CH₃)₃), 1.51 (br d, ³J_{PH} = 2.3 Hz, 9H, PC(CH₃)₃)

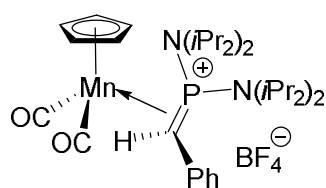
³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 62.3 (s)

¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 227.7 (d, ²J_{CP} = 45.0 Hz, Mn–CO), 224.4 (br s, Mn–CO), 136.6 (d, ²J_{CP} = 9.3 Hz, C_{ipso} Ph), 131.9 (d, ³J_{CP} = 5.5 Hz, CH_{ortho} Ph), 129.5 (s, CH_{meta} Ph), 128.7 (s, CH_{para} Ph), 91.1 (s, Cp), 43.0 (d, ¹J_{CP} = 16.5 Hz, PC(CH₃)₃), 42.2 (d, ¹J_{CP} = 12.1 Hz, PC(CH₃)₃), 31.9 (s, PCH(CH₃)₂), 31.4 (s, PCH(CH₃)₂), 28.1 (d, ¹J_{CP} = 10.2 Hz, P=CHPh)

IR (CH₂Cl₂): ν_{CO} 2018.0 (s), 1973.0 cm⁻¹ (s)

Anal. Found: C, 53.02; H, 5.85; Calcd. for C₂₂H₂₉BF₄MnO₂P (M = 498.2) C, 53.04; H, 5.87

Synthesis of [Cp(CO)₂Mn(η²-P,C-(NⁱPr₂)₂P=C(H)Ph)]BF₄ ([^{Ni}Pr²**21**]BF₄):



To a solution of [Cp(CO)₂Mn≡CPh]BCl₄ (**[3]**BCl₄), generated from **2** (930 mg, 3.0 mmol) and a 1.0 M solution of boron trichloride in hexane (6.6 mL, 6.6 mmol) as described above, in THF (60 mL), a solution of HP(NⁱPr₂)₂ (0.57 mL, 3.0 mmol) and *i*Pr₂NEt (2.5 mL, 15 mmol) in THF (30 mL) was added dropwise at –60°C over *ca.* 1 h.

The resulting violet solution of ^{Ni}Pr²**20** was stirred for additional 1 h at –40°C and then was rapidly filtered in cold through an alumina column (4×8 cm) using cold THF as an eluent to afford an orange solution containing ^{Ni}Pr²**20** as a major organometallic product according to IR data (IR (THF): ν_{CO} 1919 cm⁻¹ (s), ν_{C=C=O} 1740-1642 cm⁻¹ (m br.)). The solvent was removed under vacuum, and the product was thoroughly extracted with ether (6×25 mL). The combined extracts were filtered through Celite, the solvent was removed under vacuum and crude ^{Ni}Pr²**20** was dissolved in CH₂Cl₂ (30 mL). To this solution HBF₄•OEt₂ (410 μL, 3.0 mmol) was added dropwise at –40°C and the reaction mixture was stirred at this temperature for 15 min and then was allowed to reach room temperature. The resulting orange solution was filtered through Celite, concentrated to a half of its volume and diethyl ether (50 mL) was added slowly under vigorous stirring to induce the crystallization of the target product. The supernatant was removed by decantation and the precipitate was washed with ether (20 mL) and dried under vacuum to give [^{Ni}Pr²**21**]BF₄ as air-stable non-hygroscopic orange crystals (1.40 g, 80%).

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 50°C): δ 7.46 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_{ortho} Ph), 7.37 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_{meta} Ph), 7.29 (t overlapped with solvent signal, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{para} Ph), 5.14 (s, 5H, Cp), 4.10 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 3.95 (m, 2H, CH(CH₃)₂), 3.50 (very broad s, 1H, CHPh), 1.54 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.42 (dd, ³J_{HH} = 6.7 Hz, *J* = 11.2 Hz, 12H, CH(CH₃)₂), 1.34 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, CH(CH₃)₂)

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , -40°C): δ 7.52-7.33 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.29 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{para Ph}}$), 5.27 (s, 5H, Cp major), 4.91 (s, 5H, Cp major), 4.03-3.80 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.55 (br. s, 1H, CHPh), 1.56-1.23 (m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 50°C): δ 89.1 (br. s)

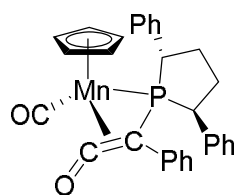
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , -40°C): δ 88.8 (s, minor), 86.2 (s, major)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , -40°C): δ 227.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 54.8$ Hz, $\text{Mn}-\text{CO}$), 222.0 (br s, $\text{Mn}-\text{CO}$), 137.9 (br. s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 131.2 (br. s, CH_{Ph}), 130.2 (s, CH_{Ph}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 127.9 (s, CH_{Ph}), 126.7 (s, CH_{Ph}), 92.6 (s, Cp minor), 91.6 (s, Cp major), 52.4 (br.s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 52.1 (br. s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 26.3 (br s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 24.4 (br. s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 24.0 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 22.7 (s, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$), 8.25 (d, $^1J_{\text{CP}} = 42.0$ Hz, $\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$)

IR (THF): ν_{CO} 1919 (s), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1740-1642 cm^{-1} (m br.)

HRMS (ESI): 497.2128. Calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{MnN}_2\text{O}_2\text{P}$ (M^+): 497.2130.

Synthesis of $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Mn}(\eta^3\text{-(C}_4\text{H}_{10}\text{Ph}_2)\text{P(Ph)C}=\text{C}=\text{O})]$ ($^{\text{Phos}}\mathbf{20}$):



To a solution of $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{CPh}]\text{BCl}_4$ ($[\mathbf{3}]\text{BCl}_4$), generated from **2** (930 mg, 3.0 mmol) and a 1.0 M solution of boron trichloride in hexane (6.6 mL, 6.6 mmol) as described above, in THF (100 mL), a solution of 2,5-diphenylphospholane **17** (720 mg, 3.0 mmol) and $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ (2.5 mL, 15 mmol) in THF (30 mL) was added dropwise at -80°C over *ca.* 1 h. The resulting orange-brown solution of $^{\text{Phos}}\mathbf{19}$ was stirred for additional 30 min and then was rapidly filtered in cold through an alumina column (4x8 cm) using cold THF as an eluent to afford a deep red solution containing $^{\text{Phos}}\mathbf{20}$ as a major organometallic product according to IR data (IR (THF): ν_{CO} 1925 cm^{-1} (s), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1743-1650 cm^{-1} (m br.)). The volatiles were removed under vacuum to give a red waxy residue. Then toluene (200 mL) and nitrogen saturated 1M NaOH_{aq} (30 mL) were added and the resulting biphasic mixture was vigorously shaken until complete dissolution of the red precipitate of the phosphinoketene complex $^{\text{Phos}}\mathbf{20}$. Deep red organic layer was rapidly separated from yellow heterogeneous aqueous phase and the aqueous layer was additionally extracted with toluene (3x30 mL). Combined toluene fractions were filtered consequently through a pad of Na_2SO_4 (2x10 cm) and Celite (2x2 cm), concentrated to *ca.* 70 mL and hexane (250 mL) was added slowly under stirring to induce the crystallization of the product $^{\text{Phos}}\mathbf{20}$, which was finished at -20°C overnight. The supernatant was removed using a cannula tipped with filter paper and the precipitate was washed with hexane (50 mL) and dried under vacuum to give complex $^{\text{Phos}}\mathbf{20}$ (0.787 g, 52%) as red crystals.

^1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 7.39-7.30 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.26-7.17 (m, 8H, CH_{Ph}), 7.09 (br. s, 1H, CH_{Ph}), 7.08 (br. s, 1H, CH_{Ph}), 4.25-4.20 (m, 1H, CH_{Phos}), 4.15 (s, 5H, Cp), 3.79-3.74 (m, 1H, CH_{Phos}), 2.85-2.73 (m, 1H, $\text{CH}_2_{\text{Phos}}$), 2.44-2.34 (m, 1H, $\text{CH}_2_{\text{Phos}}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 68.7 (s)

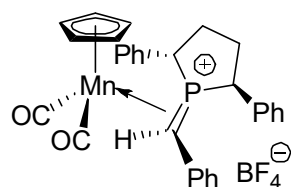
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 240.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 23.6$ Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{O}$), 231.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 32.2$ Hz, $\text{Mn}-\text{CO}$), 141.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 4.4$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso Ph Phos}}$), 138.1 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 136.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.9$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso Ph Phos}}$), 132.4 (s, CH Ph), 130.2 (s, CH Ph), 129.5 (s, CH Ph), 129.3 (s, CH Ph), 128.8 (s, CH Ph), 128.3 (s, CH Ph), 127.5 (s, CH Ph), 125.7 (s, CH Ph), 85.7 (s, Cp), 47.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 18.5$ Hz, CH Phos), 43.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 16.0$ Hz, CH Phos), 38.7 (s, $\text{CH}_2 \text{ Phos}$), 35.0 (s, $\text{CH}_2 \text{ Phos}$), -30.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 15.4$ Hz, $\text{P}=\text{C}=\text{O}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 240.2 (s, $\text{P}=\text{C}=\text{O}$), 231.9 (s, $\text{Mn}-\text{CO}$), 141.9 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 138.1 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 136.8 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 132.4 (s, CH Ph), 130.2 (s, CH Ph), 129.5 (s, CH Ph), 129.3 (s, CH Ph), 128.8 (s, CH Ph), 128.3 (s, CH Ph), 127.5 (s, CH Ph), 125.7 (s, CH Ph), 85.7 (s, Cp), 47.5 (s, CH Phos), 43.5 (s, CH Phos), 38.7 (s, $\text{CH}_2 \text{ Phos}$), 35.0 (s, $\text{CH}_2 \text{ Phos}$), -30.7 (s, $\text{P}=\text{C}=\text{O}$)

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 1925 (s), $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1740-1655 cm^{-1} (m br.)

Anal. Found: C, 71.25; H, 5.11; Calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{MnO}_2\text{P}$ (M = 504.4) C, 71.43; H, 5.20.

Synthesis of $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\eta^2\text{-P,C-phospholane}=\text{C(H)Ph})]\text{BF}_4$ ($[\text{Phos}^{21}]\text{BF}_4$):



To a solution of Phos^{20} (1.261 g, 2.5 mmol) in THF (40 mL), $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (345 μL , 2.5 mmol) was added dropwise at -80°C . The reaction mixture was allowed to reach slowly room temperature over ca. 3 h and the resulting yellow suspension was evaporated to dryness. The residue was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL) and the resulting solution was filtered through Celite, concentrated to a half of its volume and the product $[\text{Phos}^{21}]\text{BF}_4$ was precipitated by slow addition of diethyl ether (80 mL) under vigorous stirring. The supernatant was removed by decantation and the oily precipitate was washed with ether (30 mL) and dried under vacuum to give $[\text{Phos}^{21}]\text{BF}_4$ (1.377 mg, 94% or 49% starting from alkoxycarbene complex **2**) as air-stable non-hygroscopic yellow-brown powder.

Similarly from Phos^{20} (101 mg, 0.2 mmol) and TfOH (18 μL , 0.2 mmol) the complex $[\text{Phos}^{21}]\text{OTf}$ (132 mg, 92%) actually analyzing as $[\text{Phos}^{21}]\text{OTf} \cdot \text{THF}$ was obtained as yellow crystals.

^1H NMR (500.3 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 7.67-7.36 (m, 13H, CH Ph), 6.96 (s, 2H, CH Ph), 4.69 (br. s, 6H, Cp + CHPh), 3.43 (m, 1H, CH Phos), 2.91 (m, 3H, CH Phos + $\text{CH}_2 \text{ Phos}$), 2.54 (br. s, 1H, $\text{CH}_2 \text{ Phos}$), 2.35 (br. s, 1H, $\text{CH}_2 \text{ Phos}$)

^1H NMR (500.3 MHz, CD_2Cl_2 , -40°C): δ 7.66-7.23 (m, 26H, CH Ph), 6.96 (s, 2H, CH Ph), 6.87 (s, 2H, CH Ph), 5.01 (s, 5H, Cp), 4.86 (br. s, 1H, CHPh), 4.56 (br. s, 1H, CHPh), 4.34 (s, 5H, Cp), 4.22 (br. s, 1H, CH Phos), 3.69 (br. s, 1H, CH Phos), 3.40-3.32 (m, 2H, CH Phos), 3.09 (br. s, 1H, $\text{CH}_2 \text{ Phos}$), 2.87-2.73 (m, 3H, $\text{CH}_2 \text{ Phos}$), 2.46 (br. s, 1H, $\text{CH}_2 \text{ Phos}$), 2.18 (br. s, 1H, $\text{CH}_2 \text{ Phos}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 66.3 (br. s), 45.5 (br. s)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , -40°C): δ 66.7 (s), 45.5 (s)

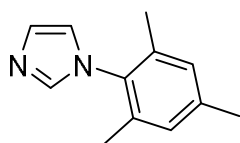
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , -40°C): δ 225.9 (br. s, Mn–CO), 225.6 (br. s, Mn–CO), 222.4 (br. s, Mn–CO), 219.9 (br. s, Mn–CO), 138.4 (br. s, $C_{\text{ipso Ph}}$), 138.0 (br. s, $C_{\text{ipso Ph}}$), 137.8 (br. s, $C_{\text{ipso Ph}}$), 137.4 (br. s, $C_{\text{ipso Ph}}$), 134.7 (br. s, $C_{\text{ipso Ph}}$), 131.3 (br. s, $C_{\text{ipso Ph}}$), 130.3 (s, CH_{Ph}), 130.2 (s, CH_{Ph}), 130.1 (s, CH_{Ph}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.7 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{Ph}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 129.0 (s, CH_{Ph}), 128.9 (s, CH_{Ph}), 128.4 (s, CH_{Ph}), 128.1 (s, CH_{Ph}), 127.5 (s, CH_{Ph}), 91.3 (s, Cp), 88.2 (s, Cp), 48.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 22.4$ Hz, CH_{Phos}), 46.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 29.5$ Hz, CH_{Phos}), 45.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 18.7$ Hz, CH_{Phos}), 45.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 12.8$ Hz, CH_{Phos}), 38.0 (br. s, $\text{CH}_2_{\text{Phos}}$), 37.7 (m, CH_{Phos}), 34.2 (br. s, $\text{CH}_2_{\text{Phos}}$), 26.5 (br. s, $\text{CH}_2_{\text{Phos}}$), 21.7 (br. s, $\text{CH}_2_{\text{Phos}}$), 20.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz, $\text{P}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$)

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2032.0 (s), 1987.5 cm^{-1} (s)

Anal. Found: C, 57.71; H, 4.69. Calcd. for $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{F}_3\text{MnO}_6\text{PS}$ ($[\text{Phos}^{\text{20}}]\text{OTf}\cdot\text{THF}$, $M = 726.6$) C, 57.85; H, 4.86.

2) Chapter 3

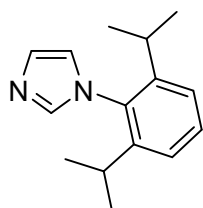
Synthesis of 1-mesitylimidazole ($^{\text{Mes}}\text{26}$):



To a solution of 37% aqueous formaldehyde (3.0 mL, 40 mmol) in glacial acetic acid (10 mL), a 30% aqueous solution of glyoxal (4.6 mL, 40 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at 70°C for 1 hour and a solution of ammonium acetate (3.08 g, 40 mmol) and mesitylamine (5.6 mL, 40 mmol) in a mixture of glacial acetic acid (10 mL) and water (1 mL) was added dropwise. The reaction mixture was stirred overnight at 70°C and after cooling to room temperature was poured into a stirred solution of NaHCO_3 (29.4 g, 350 mmol) in water (300 mL). The precipitate was filtered off using Büchner funnel, washed with water and extracted with dichloromethane. The resulting solution was dried over Na_2SO_4 , concentrated under vacuum and the product was distilled using Kügelrohr (175°C , 0.8 mm). The crude $^{\text{Mes}}\text{26}$ was recrystallized from a dichloromethane/hexane mixture to give pure $^{\text{Mes}}\text{26}$ as a white powder (4.012 g, 55%).¹¹

^1H NMR (400.1 Hz, CDCl_3 , 25°C): δ 7.42 (br s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 7.22 (br s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 6.96 (s, 2H, CH_{Mes}), 6.88 (br s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 2.33 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{para}}$), 1.98 (s, 6H, $\text{CH}_3_{\text{ortho}}$)

Synthesis of 1-(2,6-diisopropylphenyl)imidazole ($^{\text{DiPP}}\text{26}$):

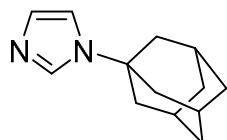


To a solution of 2,6-diisopropylaniline (1.89 mL, 10 mmol) in methanol (5 mL), a 30% aqueous solution of glyoxal (1.14 mL, 10 mmol) was added. The yellowish reaction mixture was stirred at room temperature for 30 minutes, and then solid NH_4Cl (1.05 g, 20 mmol) and 37% aqueous solution of formaldehyde (1.6 mL, 20 mmol) were added consequently. The mixture

was diluted in methanol (40 mL) and the resulting solution was refluxed for 1h and then 85% aqueous phosphoric acid (1.4 mL, 27 mmol) was added dropwise. The resulting mixture was refluxed for 8h, cooled to room temperature and concentrated under vacuum. The solution was neutralized with a mixture of NaOH and water in order to reach a pH of 6-7 and the aqueous layer was extracted with chloroform (3x15 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and after evaporation, the residue was purified by column chromatography (SiO₂, Hexanes/EtOAc 4/1) to give ^{DIPP}**26** (0.677 g, 30%) as a white powder.¹²

¹H NMR (400.1Hz, CDCl₃, 25°C): δ 7.48 (t, ³J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.43 (br s, 1H, CH_{Ar}), 7.26 (br s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.25-7.23 (m, 2H, CH_{Ar}), 6.95 (br. s, 1H, CH_{Im-2}), 2.40 (hept, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 1.13 (d, ³J = 6.9 Hz, 12H, CH(CH₃)₂)

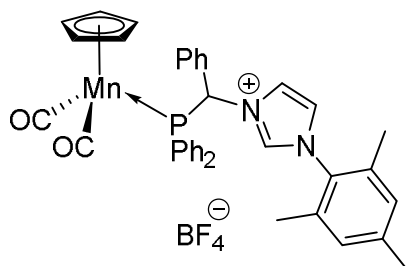
Synthesis of 1-adamantylimidazole (^{Ad}**26**):



To a solution of adamantylamine (4.24 g, 28 mmol) in a mixture of methanol (30 mL) and water (5 mL), a 30% aqueous solution of glyoxal (3.8 mL, 28 mmol) was added. The reaction mixture was heated at 70°C and 37% aqueous solution of formaldehyde (2.4 mL, 28 mmol) followed by 30% aqueous ammonia (2 mL, 28 mmol) were added dropwise consecutively at 70°C. The resulting solution was stirred for 6h at 70°C, cooled to room temperature and the solvents were removed under vacuum to give an oil. The product was extracted with dichloromethane (30 mL) and washed with distilled water (3x30 mL). The organic layer was dried over Na₂SO₄ and after evaporation of the solvent under vacuum, the product was purified by Kugelrohr distillation to give ^{Ad}**26** (1.451 g, 26%) as a white powder.¹³

¹H NMR (400.1Hz, CDCl₃, 25°C): δ 7.64 (1H, s, CH_{Im-2}), 7.06 (2H, m, CH_{Im-4,5}), 2.23 (3H, m, CH_{Ad}), 2.09 (6H, m, CH_{2 Ad}), 1.77 (6H, m, CH_{2 Ad})

Synthesis of complex ([^{Ph,Mes}**27**]BF₄):



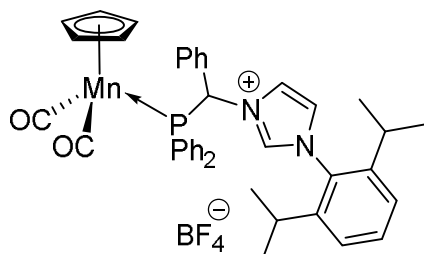
To a solution of [^{Ph}**21**]BF₄ (1.12 g, 2 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL), N-mesitylimidazole ^{Mes}**26** (372 mg, 2 mmol) was added as a solid at RT. The color of the solution rapidly changed from orange to yellow (5 minutes) and the formation of [^{Ph,Mes}**27**]BF₄ as only product was evidenced by IR and NMR spectroscopy.²⁴

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 8.95 (s, 1H, CH_{Im-2}), 7.67-7.40 (m, 10H, CH_{Ph}), 7.37-7.23 (m overlapped with the residual solvent protons, 5H, CH_{Ph}), 7.18 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.07 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.02 (s, 1H, CHPh), 6.93 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.17 (s, 5H, Cp), 2.30 (s, 3H, CH_{3 para Mes}), 1.86 (s, 3H, CH_{3 ortho Mes}), 1.78 (s, 3H, CH_{3 ortho Mes})

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 110.1 (s)

IR (CH₂Cl₂): ν_{CO} 1938.5 (s), 1871.5 cm⁻¹ (s)

Synthesis of complex ([^{Ph},DiPP²⁷]BF₄):



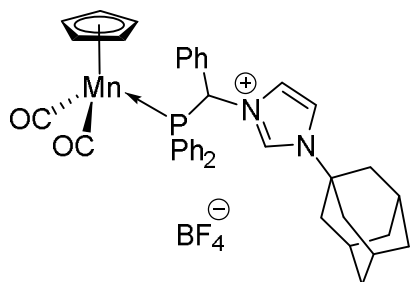
To a solution of [^{Ph}**21**]BF₄ (1.12 g, 2 mmol) in CH₂Cl₂ (25 mL), N-diisopropylphenylimidazole ^{DiPP}**26** (456 mg, 2 mmol) was added as a solid at RT. The color of the solution changed from orange to yellow (5 minutes) and the formation of [^{Ph},DiPP²⁷]BF₄ as only product was evidenced by IR and NMR spectroscopy.

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 9.15 (s, 1H, CH_{Im-2}), 7.67-7.43 (m, 10H, CH_{Ph}), 7.31-7.26 (m, 5H, CH_{Ph} + CH_{Im-4,5}), 7.21 (br. s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.12 (br. s, 1H, CHPh), 7.06 (s, 2H, CH_{DiPP}), 1.95 (m, 1H, CH_{iPr}), 1.63 (br. s, 1H, CH_{iPr}), 1.08 (br. s, 9H, CH_{3 iPr}), 0.96 (br. s, 3H, CH_{3 iPr})

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 111.2 (s)

IR (CH₂Cl₂): ν_{CO} 1938.5 (s), 1873.0 cm⁻¹ (s)

Synthesis of complex ([^{Ph},Ad²⁷]BF₄):



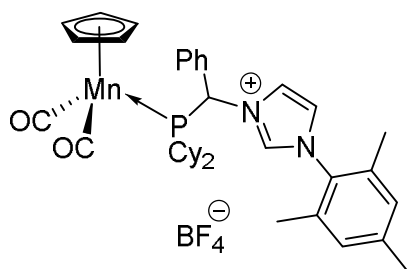
To a solution of [^{Ph}**21**]BF₄ (986 mg, 1.76 mmol) in CH₂Cl₂ (25 mL), N-adamantylimidazole ^{Ad}**26** (356 mg, 1.76 mmol) was added as a solid at RT. The color of the solution changed from orange to yellow (5 minutes) and the formation of [^{Ph},Ad²⁷]BF₄ as only product was evidenced by IR and NMR spectroscopy.

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 8.88 (br s, 1H, CH_{Im-2}), 7.63-7.34 (m, 17H, CH_{Im-4,5} + CH_{Ph}), 6.83 (br s, 1H, CHPh), 4.22 (br s, 5H, Cp), 2.32-1.75 (m, 15H, CH + CH_{2 Ad})

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 112.4 (s)

IR (CH₂Cl₂): ν_{CO} 1936.5 (s), 1869.5 cm⁻¹ (s)

Synthesis of complex ([^{Cy,Mes}**27**]BF₄):



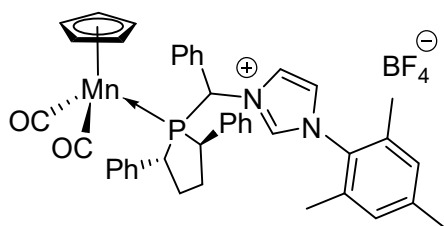
To a solution of $[\text{Cy}^{21}]\text{BF}_4$ (1.32 g, 2 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL), N-mesitylimidazole $^{\text{Mes}}\mathbf{26}$ (372 mg, 2 mmol) was added as a solid at RT. The color of the solution changed from orange to yellow (30 minutes) and the formation of $[\text{Cy},^{\text{Mes}}\mathbf{27}]\text{BF}_4$ as only product was evidenced by IR and NMR spectroscopy.

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 8.95 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 7.62-7.30 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.23 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.08 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.00 (s, 1H, CHPh), 6.93 (s, 2H, CH_{Mes}), 4.15 (s, 5H, Cp), 2.27 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{para Mes}}$), 1.85 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$), 1.84-1.80 (m, 2H, Cy), 1.80 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$), 1.76-0.97 (m, 20H, Cy)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 113.4 (s)

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 1923.5 (s), 1854.0 cm^{-1} (s)

Synthesis of complex ($[\text{Phos},^{\text{Mes}}\mathbf{27}]\text{BF}_4$):



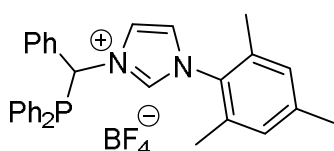
To a solution of $[\text{Phos}^{21}]\text{BF}_4$ (1.345 g, 1.94 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL), N-mesitylimidazole $^{\text{Mes}}\mathbf{26}$ (360 mg, 1.94 mmol) was added as a solid at RT. The color of the solution changed from brown to orange (20 minutes) and the formation of $[\text{Phos},^{\text{Mes}}\mathbf{27}]\text{BF}_4$ as only product was evidenced by IR and NMR spectroscopy.

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 8.94 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 8.28 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 8.05 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.61-7.36 (m, 8H, CH_{Ph}), 7.20-6.98 (m, 9H, $\text{CH}_{\text{Ph}} + \text{CH}_{\text{Mes}}$), 6.33 (br s, 1H, CHPh), 4.55 (br s, 3H, $\text{CH} + \text{CH}_2_{\text{Phos}}$), 3.99 (s, 5H, Cp), 3.76 (s, 1H, $\text{CH}_2_{\text{Phos}}$), 3.72 (s, 1H, $\text{CH}_2_{\text{Phos}}$), 3.25 (s, 1H, $\text{CH}_2_{\text{Phos}}$), 2.37 (s, 3H, CH_3_{Mes}), 2.08 (s, 3H, CH_3_{Mes}), 1.67 (s, 3H, CH_3_{Mes})

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 137.4 (s)

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 1928.5 (s), 1861.5 cm^{-1} (s)

Synthesis of pre-ligand ($[\text{Ph},^{\text{Mes}}\mathbf{28-H}]\text{BF}_4$):



A solution of complex $[\text{Ph},^{\text{Mes}}\mathbf{27}]\text{BF}_4$ (2 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) was transferred to a photochemical reactor, diluted with CH_2Cl_2 (100 mL) and $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (280 μL , 2 mmol) was added. The solution was irradiated at RT with visible light under vigorous stirring until CO evolution ceased (*ca.* 15 min). The resulting suspension was filtered through Celite and a saturated aqueous solution of NaHCO_3 was added (5 mL). The solution was vigorously shaken until no CO_2 evolved and then all volatiles were evaporated under vacuum. The residue was purified by column chromatography on silica (3 \times 8 cm) using the 200:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ mixture as an eluent. The product was eluted as a white band, affording after

solvent evaporation and drying under vacuum [^{Ph,Mes}**28-H**]⁺BF₄⁻ (1.01 g, 92%) as a white powder.²⁴

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 8.87 (t, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, ⁴J_{PH} = 1.2 Hz, 1H, CH_{Im-2}), 7.95 (t, ³J_{HH} = 1.6 Hz, ⁴J_{PH} = 1.6 Hz, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.87-7.78 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.53-7.46 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.38-7.27 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.21-7.13 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.11 (t, ³J_{HH} = 1.6 Hz, ⁴J_{PH} = 1.6 Hz, 1H, CH_{Im-4,5}), 6.95 (d, ²J_{PH} = 3.2 Hz, 1H, CHPh), 6.86 (s, 2H, CH_{Mes}), 2.25 (s, 3H, CH_{3 para Mes}), 1.79 (s, 3H, CH_{3 ortho Mes}), 1.49 (s, 3H, CH_{3 ortho Mes})

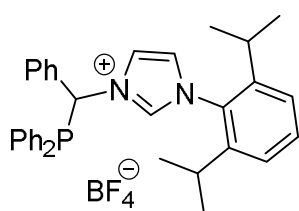
¹H{³¹P} NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 8.87 (s, 1H, CH_{Im-2}), 7.95 (br. s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.87-7.78 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.53-7.47 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.38-7.27 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.21-7.13 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.11 (br. s, 1H, CH_{Im-4,5}), 6.95 (s, 1H, CHPh), 6.86 (s, 2H, CH_{Mes}), 2.25 (s, 3H, CH_{3 para Mes}), 1.80 (s, 3H, CH_{3 ortho Mes}), 1.49 (s, 3H, CH_{3 ortho Mes})

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ -6.0 (s)

¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 141.3 (s, C_{ipso Mes}), 135.1 (d, ¹J_{CP} = 14.8 Hz, C_{ipso PPh2}), 134.6 (d, ²J_{CP} = 22.8 Hz, CH_{ortho PPh2}), 134.1 (d, ¹J_{CP} = 17.7 Hz, C_{ipso PPh2}), 133.6 (d, ²J_{CP} = 20.4 Hz, CH_{ortho PPh2}), 132.9 (s, C_{ortho Mes}), 132.7 (s, C_{ortho Mes}), 132.2 (d, ²J_{CP} = 9.05 Hz, C_{ipso Ph}), 130.9 (s, CH_{Ph}), 130.4 (s, C_{para Mes}), 129.95 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Im-4,5}), 129.7 (s, CH_{Ph}), 129.6 (s, CH_{para PPh2}), 129.45 (d overlapped with another d signal, ³J_{CP} = 9.0 Hz, CH_{meta PPh2}), 129.4 (d overlapped with another d signal, ³J_{CP} = 10.1 Hz, CH_{meta PPh2}), 128.9 (s, CH_{Mes}), 128.8 (s, CH_{Mes}), 124.4 (s, CH_{Im-4,5}), 121.5 (d, ³J_{CP} = 7.6 Hz, CH_{Im-2}), 63.2 (d, ¹J_{CP} = 13.1 Hz, PC(H)Ph), 21.1 (s, CH_{3 para Mes}), 17.1 (s, CH_{3 ortho Mes}), 16.9 (s, CH_{3 ortho Mes})

Anal. Calcd (%) for C₃₁H₃₀BF₄N₂P: C, 67.90; H, 5.51; N, 5.11; found: C, 67.55; H, 5.21; N, 5.07

Synthesis of pre-ligand ([^{Ph,DiPP}**28-H**]⁺BF₄⁻):



A solution of complex [^{Ph,DiPP}**27**]⁺BF₄⁻ (2 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) was transferred to a photochemical reactor, diluted with CH₂Cl₂ (100 mL) and HBF₄•OEt₂ (280 μL, 2 mmol) was added. The solution was irradiated at RT with visible light under vigorous stirring until CO evolution ceased (*ca.* 15 min). The resulting suspension was filtered

through Celite and a saturated aqueous solution of NaHCO₃ (7 mL) was added. The solution was vigorously shaken until no CO₂ evolved and then all volatiles were evaporated under vacuum. The residue was purified by column chromatography on silica (3×6 cm) using the 200:1 CH₂Cl₂/MeOH mixture as an eluent. The product was eluted as a white band, affording after solvent evaporation and drying under vacuum [^{Ph,DiPP}**28-H**]⁺BF₄⁻ (792 mg, 67%) as a white powder.

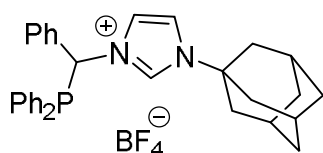
¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 9.06 (s, 1H, CH_{Im-2}), 8.04 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.90-7.86 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.80 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.78 (s, 1H, CH_{DiPP}), 7.53-7.41 (m, 7H, CH_{Ph}), 7.34-7.29 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.22 (s, 3H, CH_{Ph}), 7.20 (br. s, 1H, CHPh), 7.06 (s, 2H, CH_{DiPP}), 1.90 (m, 1H, CH_{iPr}),

1.59 (p, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, CH $i\text{Pr}$), 1.07 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 9H, CH₃ $i\text{Pr}$), 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, CH₃ $i\text{Pr}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ -5.8 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 145.4 (s, CH DiPP), 145.2 (s, CH DiPP), 136.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, CH_{ortho} PPh₂), 135.4 (s, C_{ortho} DiPP), 135.3 (s, C_{ortho} DiPP), 134.6 (s, CH Ph), 134.4 (s, CH Ph), 133.9 (s, CH Ph), 133.7 (s, CH Ph), 132.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, C_{ipso} PPh₂), 132.1 (s, CH DiPP), 131.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, C_{ipso} Ph), 131.0 (s, CH Ph), 130.2 (s, CH Ph), 130.0 (s, C_{ipso} DiPP), 129.7 (s, CH Ph), 129.6 (s, CH Ph), 129.5 (s, CH Ph), 129.4 (s, CH Ph), 129.2 (s, CH Ph), 129.1 (s, CH Ph), 129.0 (s, CH Ph), 128.9 (s, CH Ph), 124.9 (s, CH $\text{Im}_{-4,5}$), 124.8 (s, CH $\text{Im}_{-4,5}$), 121.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.4$ Hz, CH Im_{-2}), 68.1 (s, CH $i\text{Pr}$), 63.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, PC(H)Ph), 28.8 (s, CH₃), 28.5 (s, CH₃), 24.5 (s, CH₃), 24.2 (s, CH₃)

Synthesis of pre-ligand ([^{Ph,Ad}28-H]BF₄):



A solution of complex [^{Ph,Ad}27]BF₄ (1.76 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) was transferred to a photochemical reactor, diluted with CH₂Cl₂ (100 mL) and HBF₄•OEt₂ (240 μL , 1.76 mmol) was added.

The solution was irradiated at RT with visible light under vigorous stirring until CO evolution ceased (*ca.* 15 min). The resulting suspension was filtered through Celite and a saturated aqueous solution of NaHCO₃ (7 mL) was added. The solution was vigorously shaken until no CO₂ evolved and then all volatiles were evaporated under vacuum. The residue was purified by column chromatography on silica (3×6 cm) using the 99:1 CH₂Cl₂/MeOH mixture as an eluent. The product was eluted as a white band, affording after solvent evaporation and drying under vacuum [^{Ph,Ad}28-H]BF₄ (720 mg, 64%) as a white powder.

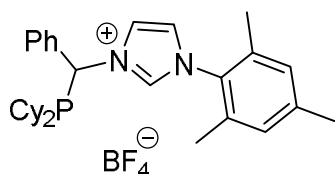
^1H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 8.65 (s, 1H, CH Im_{-2}), 7.87 (s, 1H, CH $\text{Im}_{-4,5}$), 7.85 (s, 1H, CH $\text{Im}_{-4,5}$), 7.57-7.48 (m, 6H, CH Ph), 7.36-7.29 (m, 7H, CH Ph), 7.21-7.19 (m, 2H, CH Ph), 6.76 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz, CHPh), 2.20 (br s, 3H, CH Ad), 1.84 (br s, 6H, CH₂ Ad), 1.67 (q, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, CH₂ Ad)

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 8.65 (s, 1H, CH Im_{-2}), 7.87 (s, 1H, CH $\text{Im}_{-4,5}$), 7.85 (s, 1H, CH $\text{Im}_{-4,5}$), 7.57-7.48 (m, 6H, CH Ph), 7.36-7.29 (m, 7H, CH Ph), 7.21-7.19 (m, 2H, CH Ph), 6.76 (s, 1H, CHPh), 2.20 (br s, 3H, CH Ad), 1.84 (br s, 6H, CH₂ Ad), 1.67 (q, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, CH₂ Ad)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ -6.1 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 134.7 (s, CH Im_{-2}), 134.5 (s, CH Ph), 134.3 (s, CH Ph), 133.9 (s, C_{ipso} Ph), 133.7 (s, CH Ph), 133.6 (s, CH Ph), 136.4 (s, CH Ph), 131.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, C_{ipso} PPh₂), 130.7 (s, CH Ph), 130.0 (s, CH Ph), 129.9 (s, CH Ph), 129.8 (s, CH Ph), 129.6 (s, CH Ph), 129.3 (s, CH Ph), 129.0 (s, CH Ph), 120.0 (s, CH $\text{Im}_{-4,5}$), 118.6 (s, CH $\text{Im}_{-4,5}$), 68.1 (s, CH Ad), 63.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz, PC(H)Ph), 60.6 (s, CH Ad), 42.5 (s, CH₂ Ad), 35.3 (s, CH₂ Ad), 29.4 (s, C_{ipso} Ad)

Synthesis of pre-ligand ([^{Cy,Mes}28-H]BF₄):



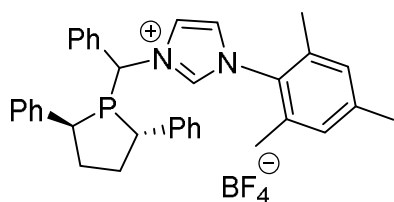
A solution of complex $[\text{Cy,Mes}\mathbf{27}]\text{BF}_4$ (2 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) was transferred to a photochemical reactor, diluted with CH_2Cl_2 (100 mL) and $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (280 μL , 2 mmol) was added. The solution was irradiated at RT with visible light under vigorous stirring until CO evolution ceased (*ca.* 2h). The resulting suspension was filtered through Celite and a saturated aqueous solution of NaHCO_3 (5 mL) was added. The solution was vigorously shaken until no CO_2 evolved and then all volatiles were evaporated under vacuum. The residue was purified by column chromatography on silica (3 \times 6 cm) using the 99:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ mixture as an eluent. The product was eluted as a white band, affording after solvent evaporation and drying under vacuum $[\text{Cy,Mes}\mathbf{28-H}]\text{BF}_4$ (563 mg, 50%) as a yellowish powder.

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ 9.33 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 8.18 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.68-7.67 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.42-7.34 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.11 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.01 (s, 2H, CH_{Mes}), 6.97 (s, 2H, CH_{Mes}), 6.47 (d, $^2J_{\text{PH}} = 3.1$ Hz, 1H, CHPh), 2.33 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{para Mes}}$), 2.04 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$), 2.02-1.98 (m, 2H, Cy), 1.88 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$), 1.87-0.91 (m, 20H, Cy)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ 13.8 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ 141.7 (s, $\text{C}_{\text{ipso Mes}}$), 137.4 (s, $\text{C}_{\text{ortho Mes}}$), 136.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 134.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh2}}$), 130.7 (s, $\text{C}_{\text{para Mes}}$), 130.1 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.9 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 129.7 (s, CH_{Ph}), 129.5 (s, CH_{Ph}), 128.4 (s, CH_{Mes}), 123.5 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 122.4 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 61.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 22.9$ Hz, PC(H)Ph), 33.8 (s, CH_{Cy}), 31.0 (s, CH_2_{Cy}), 30.7 (s, CH_2_{Cy}), 30.2 (s, CH_2_{Cy}), 29.3 (s, CH_2_{Cy}), 27.9 (s, CH_2_{Cy}), 27.7 (s, CH_2_{Cy}), 27.1 (s, CH_2_{Cy}), 26.9 (s, CH_2_{Cy}), 26.2 (s, CH_2_{Cy}), 26.1 (s, CH_2_{Cy}), 21.3 (s, $\text{CH}_3_{\text{para Mes}}$), 17.4 (s, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$)

Synthesis of pre-ligand ($[\text{Ph,Mes}\mathbf{28-H}]\text{BF}_4$):



A solution of complex $[\text{Phos,Mes}\mathbf{27}]\text{BF}_4$ (2 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) was transferred to a photochemical reactor and diluted with CH_2Cl_2 (100 mL). The solution was irradiated at RT with visible light under vigorous stirring until CO evolution ceased (*ca.* 1h). The resulting suspension was filtered through Celite and a saturated aqueous solution of Na_2CO_3 was added (10 mL). The solution was vigorously shaken until no CO_2 evolved and then all volatiles were evaporated under vacuum. The residue was purified by column chromatography on silica (3 \times 6 cm) using the 99:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ mixture as an eluent. The product was eluted as a white band, affording after solvent evaporation and drying under vacuum $[\text{Phos,Mes}\mathbf{28-H}]\text{BF}_4$ (1.065 g, 85%) as a brown powder.

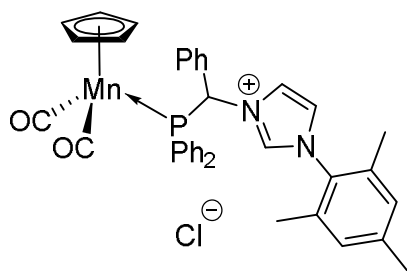
^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ 9.14 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 7.62 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.24-7.22 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.20 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.14-7.12 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.03-6.96 (m, 6H, CH_{Ph}), 6.91-6.87 (m, 3H, CH_{Ph}), 6.81-6.78 (m, 2H, CH_{Mes}), 6.20 (d, $^2J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz, 1H, CHPh), 3.85 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 18.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12.9$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 5.7$ Hz, 1H, CH_{Phos}), 3.63 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 12.4$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, 1H, CH_{Phos}),

2.96 (m, 1H, CH₂ Phos), 2.75 (m, 1H, CH₂ Phos), 2.43 (m, 2H, CH₂ Phos), 2.30 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.94 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.63 (s, 3H, CH₃ Mes)

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 16.7 (s)

¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 143.3 (s, C_{ortho} Mes), 143.1 (s, C_{ortho} Mes), 141.6 (s, C_{ipso} Mes), 139.1 (s, C_{para} Mes), 136.7 (s, C_{ipso} Ph), 136.6 (s, CH Ph), 136.3 (d, ¹J_{PC} = 3.6 Hz, C_{ipso} PPh₂), 134.1 (d, ¹J_{PC} = 4.1 Hz, C_{ipso} PPh₂), 130.5 (s, CH Ph), 130.1 (s, CH Ph), 130.0 (s, CH Ph), 129.2 (s, CH Im-4,5), 129.0 (s, CH Ph), 128.9 (s, CH Ph), 128.8 (s, CH Ph), 128.5 (s, CH Ph), 128.4 (s, CH Ph), 128.2 (s, CH Ph), 128.1 (s, CH Ph), 126.5 (s, CH Mes), 126.3 (s, CH Mes), 123.4 (s, CH Im-4,5), 121.7 (d, ³J_{CP} = 7.5 Hz, CH Im-2), 62.1 (d, ¹J_{PC} = 29.8 Hz, PC(H)Ph), 48.7 (d, ¹J_{PC} = 16.4 Hz, CH Phos), 47.4 (d, ¹J_{PC} = 16.4 Hz, CH Phos), 39.3 (s, CH₂ Phos), 33.1 (s, CH₂ Phos), 21.2 (s, CH₃ para Mes), 17.5 (s, CH₃ ortho Mes), 17.1 (s, CH₃ ortho Mes)

Synthesis of complex ([^{Ph,Mes}27]Cl):

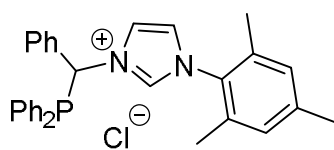


To a solution of [^{Ph,Mes}27]BF₄ (1.57 g, 2 mmol) in MeOH (10 mL), solid Dowex resin (4 g) was added at RT. The solution was stirred 30 minutes at room temperature and filtered through Celite. After two additional cycles the solvent was evaporated to form pure [^{Ph,Mes}27]Cl as only product.

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 9.66 (s, 1H, CH Im-2), 7.67-7.43 (m, 11H, CH Ph), 7.33-7.26 (m overlapped with the residual solvent protons, 4H, CH Ph + CH Im-4,5), 7.24 (br. s, 1H, CH Im-4,5), 6.99 (br. s, 1H, CHPh), 6.94 (s, 2H, CH Mes), 4.24 (s, 5H, Cp), 2.30 (s, 3H, CH₃ para Mes), 1.84 (s, 6H, CH₃ ortho Mes)

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 110.8 (s)

Synthesis of pre-ligand ([^{Ph,Mes}28-H]BF₄):



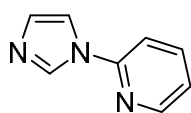
A solution of complex [^{Ph,Mes}27]Cl (1.12g, 1.53 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) was transferred to a photochemical reactor, diluted with CH₂Cl₂ (100 mL) and a 2M solution of HCl in Et₂O (752 μL, 1.53 mmol) was added. The solution was irradiated at RT with visible light under vigorous stirring until CO evolution ceased (ca. 15 min). The resulting suspension was filtered through Celite and a saturated aqueous solution of NaHCO₃ (5 mL) was added. The solution was vigorously shaken until no CO₂ evolved and then all volatiles were evaporated under vacuum. The residue was purified by column chromatography on silica (3×6 cm) using the 98:2 CH₂Cl₂/MeOH mixture as an eluent. The product was eluted as a white band, affording after solvent evaporation and drying under vacuum [^{Ph,Mes}28-H]Cl (520 mg, 52% from [^{Ph}21]BF₄) as a white powder.

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 10.88 (br. s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 8.47 (br. s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 8.09-8.04 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.90 (br. s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.717.68 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.387.27 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.23-7.18 (m, 3H, CH_{Ph}), 6.91 (s, 1H, CHPh), 6.87 (s, 1H, CH_{Mes}), 6.86 (s, 1H, CH_{Mes}), 2.27 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{para Mes}}$), 1.87 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$), 1.45 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ -5.1 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 141.2 (s, $\text{C}_{\text{ipso Mes}}$), 138.5 (s, $\text{C}_{\text{ortho Mes}}$), 135.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 15.0$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 135.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 22.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{ortho PPh}_2}$), 134.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 21.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{ortho PPh}_2}$), 133.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 13.0$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 132.4 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 130.7 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, $\text{C}_{\text{para Mes}}$), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.7 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, $\text{CH}_{\text{para PPh}_2}$), 129.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{meta PPh}_2}$), 128.9 (s, CH_{Mes}), 128.8 (s, CH_{Mes}), 123.0 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 120.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 60.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, PC(H)Ph), 21.2 (s, $\text{CH}_3_{\text{para Mes}}$), 17.7 (s, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$), 17.1 (s, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$)

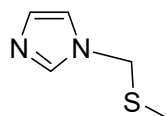
Synthesis of 1-(pyridin-2-yl)imidazole (29):



A Schlenk tube equipped with a stirring bar was loaded with 2-bromopyridine (1.9 mL, 20 mmol), imidazole (4.08 g, 60 mmol) and K_2CO_3 (5.5 g, 40 mmol). The reaction mixture was degassed under vacuum, put under nitrogen atmosphere and heated at 190°C for 18h. After cooling to room temperature, the residue was suspended in water and the product was extracted with chloroform (3x20mL). The combined organic phases were washed with saturated aqueous Na_2CO_3 solution (3x10 mL), dried over MgSO_4 , filtered and evaporated under vacuum to give a colorless oil. The crude product was purified by Kugelrohr distillation (165°C, 0.8 mm) to give **29** (3.04 g, 92%) as a white powder.¹⁴

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 8.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 1H, $\text{C}_5\text{H}_{\text{Py}}$), 8.35 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 7.72 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, $\text{C}_3\text{H}_{\text{Py}}$), 7.58 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, $\text{C}_2\text{H}_{\text{Py}}$), 7.14 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 1H, $\text{C}_4\text{H}_{\text{Py}}$), 7.12 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$)

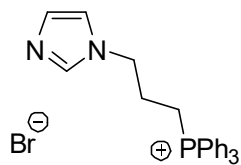
Synthesis of dimethylthioethylimidazole (30):



To a solution of imidazole (1.02 g, 15 mmol) in DMSO (2.13 mL, 30 mmol), HMDS (3.5 mL, 16.5 mmol) was added at room temperature. The solution was heated at 160°C under stirring for 6h, cooled to RT and the product was extracted with CH_2Cl_2 (3x20 mL). The organic phases were washed with an aqueous solution of NaHCO_3 saturated with NaCl, dried over MgSO_4 and evaporated under vacuum. The crude product was purified by a Kugelrohr distillation (150°C, 0.8 mm) to obtain **30** (388 mg, 20%) as a white powder.¹⁵

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 7.57 (1H, s, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 7.09 (1H, s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.05 (1H, s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 4.92 (2H, s, CH_2), 2.04 (3H, s, CH_3)

Synthesis of (3-(imidazol-1-yl)propyl)triphenylphosphonium (31):

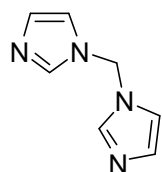


To a solution of imidazole (613 mg, 9 mmol) in chlorobenzene (40 mL), (3-bromopropyl)triphenylphosphonium bromide (2.0 g, 4.3 mmol) was added at room temperature as a solid. The solution was stirred at 130°C for 15h, cooled to RT and evaporated under vacuum. The residue was washed with a saturated aqueous solution of Na₂CO₃ (50 mL). The product was extracted with CH₂Cl₂ (100 mL), the extract was dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. After washings with diethyl ether (3x20 mL), the imidazole **31** (1.28 g, 66%) was obtained as a white powder.¹⁷

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 7.78-7.58 (m, 15H, CH_{PPh₃}), 7.06 (s, 1H, CH_{Im-2}), 6.98 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 6.95 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 4.49 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 2H, N-CH₂), 3.80 (m, 2H, P-CH₂), 2.04 (m, 2H, CH₂)

³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 24.4 (s)

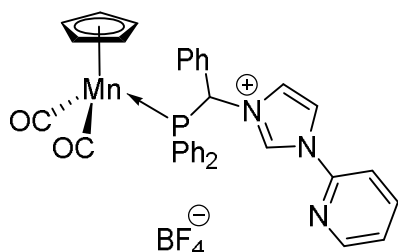
Synthesis of bis(N-imidazolyl)methane (32):



To a solution of imidazole (3.4 g, 50 mmol) in acetonitrile (35 mL), solid KOH (2.8 g, 50 mmol) and ClCH₂Br (1.62 mL, 25 mmol) were added at room temperature. The solution was stirred at room temperature for 30 minutes and then at 50°C overnight. After cooling of the reaction mixture to RT the supernatant was removed by filtration and the precipitate was washed with acetonitrile (2x5 mL). The combined extracts were evaporated *in vacuo* and the crude product was purified by Kügelrohr distillation (175°C, 0.8 mm) to afford **32** (3.16 g, 85%) as a white powder.¹⁶

¹H NMR (400.1Hz, CDCl₃, 25°C): δ 7.66 (s, 2H, CH_{Im-2}), 7.11 (s, 2H, CH_{Im-4,5}), 6.99 (s, 2H, CH_{Im-4,5}), 6.01 (s, 2H, CH₂)

Synthesis of complex ([^{Ph}33]BF₄):



To a solution of [^{Ph}21]BF₄ (1.12 g, 2 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL), 2-(1H-imidazol-1-yl)pyridine **29** (290 mg, 2 mmol) was added as a solid at RT. The color of the solution changed from orange to yellow (5 minutes) and the formation of the corresponding manganese phosphine complex [^{Ph}33]BF₄ as only product was evidenced by IR monitoring and NMR spectroscopy with an aliquot in CDCl₃.

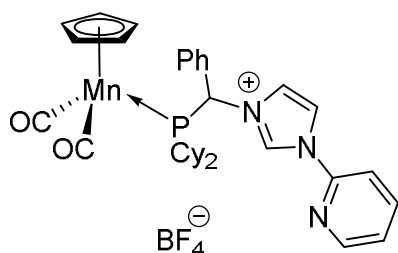
¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 9.51 (s, 1H, CH_{Im-2}), 8.45 (d, ³J_{HH} = 4.4 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.09 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 8.02-7.91 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.63-7.53 (m, 4H, CH_{Ph} + CH_{Py}), 7.50-7.41 (m, 7H,

$CH_{Ph} + CH_{Py}$), 7.36-7.28 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.23 (s, 1H, $CH_{Im-4,5}$), 6.92 (d, $^2J_{PH} = 3.4$ Hz, 1H, $CHPh$), 4.19 (d, $J_{PH} = 1.6$ Hz, 5H, Cp)

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (162.0 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 112.7 (br s)

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 1938.0 (s), 1871.0 cm^{-1} (s)

Synthesis of complex ($[^{Cy}33]BF_4$):



To a solution of $[^{Cy}21]BF_4$ (1.4 g, 2.5 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL), 2-(1H-imidazol-1-yl)pyridine **29** (363 mg, 2.5 mmol) was added as a solid at RT. The color of the solution changed from orange to yellow (30 minutes) and the formation of the corresponding manganese phosphine complex $[^{Cy}33]BF_4$ as only product was evidenced by IR monitoring and NMR

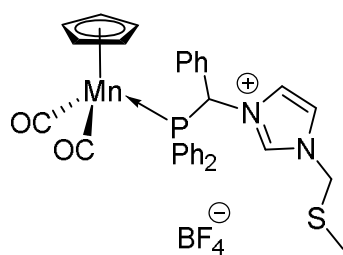
spectroscopy with an aliquot in $CDCl_3$.

$^1H\{^{31}P\}$ NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ 9.94 (s, 1H, CH_{Im-2}), 8.53 (s, 1H, CH_{Py}), 8.32 (s, 1H, $CH_{Im-4,5}$), 8.06 (br s, 2H, CH_{Py}), 7.99 (m, 1H, CH_{Py}), 7.48-7.35 (m, 6H, $CH_{Im-4,5} + CH_{Ph}$), 6.37 (s, 1H, $CHPh$), 4.39 (s, 5H, Cp), 2.25-0.93 (m, 22H, CH_{Cy})

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (162.0 MHz, $CDCl_3$, 25°C): δ 116.3 (s)

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 1931.5 (s), 1863.5 cm^{-1} (s)

Synthesis of complex ($[34]BF_4$):



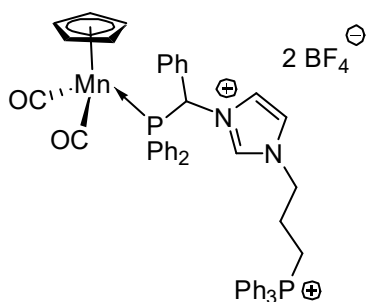
To a solution of $[^{Ph}21]BF_4$ (1.53 g, 2.7 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL), dimethylthioethylimidazole **30** (350 mg, 2.7 mmol) was added as a solid at RT. The color of the solution changed from orange to yellow (5 minutes) and the formation of the corresponding manganese phosphine complex $[34]BF_4$ as only product was evidenced by IR and NMR spectroscopy.

1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 8.75 (s, 1H, CH_{Im-2}), 7.58-7.52 (m, 10H, CH_{Ph}), 7.43 (br s, 1H, $CH_{Im-4,5}$), 7.32 (d, $^3J_{HH} = 8$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.25 (t, $^3J_{HH} = 8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.07 (d, $^3J_{HH} = 8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 6.97 (br s, 1H, $CH_{Im-4,5}$), 6.61 (br s, $CHPh$), 5.07 (s, 2H, CH_2), 4.15 (s, 5H, Cp) 1.98 (s, 3H, CH_3)

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 112.1 (s)

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 1938 (s), 1870.5 cm^{-1} (s)

Synthesis of complex ($[35](BF_4)_2$):

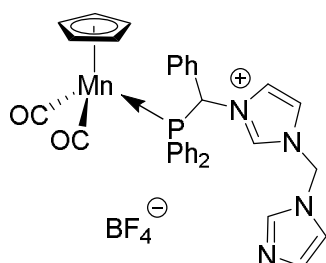


To a solution of [^{Ph}**21**] BF_4 (1.12 g, 2.0 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL), (3-(imidazol-1-yl)propyl)triphenylphosphonium **31** (916 mg, 2.0 mmol) was added as a solid at RT. The color of the solution changed from orange to yellow (5 minutes) and the formation of the corresponding manganese phosphine complex [**35**](BF_4)₂ as only product was evidenced by IR and NMR $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ spectroscopy.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 111.4 (s), 23.6 (s)

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 1937.5 (s), 1870.5 cm^{-1} (s)

Synthesis of complex ([**36**] BF_4):



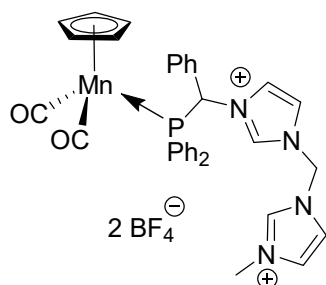
To a solution of bis(N-imidazolyl)methane **32** (1.48 g, 10 mmol) in CH_2Cl_2 (100 mL), a solution of [^{Ph}**21**] BF_4 (1.12 g, 2 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) was added dropwise over 2h. The resulting solution was stirred at room temperature for 15 minutes. The solvent was removed *in vacuo* and the product was purified by column chromatography on silica using a 95:5 CH_2Cl_2 /MeOH mixture as eluent to eluate first the product [**37**](BF_4)₂ and then the complex [**36**] BF_4 as yellow bands. The product was solubilized in CH_2Cl_2 and treated with an aqueous solution of NaHCO_3 . The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 and the solvent of the organic phases was removed *in vacuo* to obtain the product as a yellow powder (988 mg, 70%).

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 8.57 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 7.76-6.82 (m, 20H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$ + CH_{Ph}), 6.48 (br s, 1H, CHPh), 6.11 (br s, 2H, CH_2), 4.06 (s, 5H, Cp)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 112.9 (s)

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 1939.5 (s), 1871.5 cm^{-1} (s)

Synthesis of pre-ligand ([**38**](BF_4)₂):



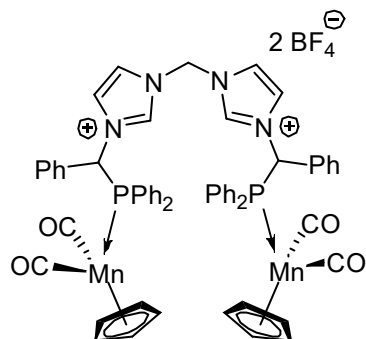
To a solution of [**36**] BF_4 (988 mg, 1.35 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL), solid [Me_3O] BF_4 (204 mg, 1.35 mmol) was added at room temperature. The solution was stirred at room temperature overnight, filtered through Celite and evaporated under vacuum to give [**38**](BF_4)₂ (962 mg, 85%) as a yellow powder.

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 8.89 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 7.70 (br s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.46 (br s, 11H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$ + CH_{Ph}), 7.22-7.00 (m, 6H, CH_{Ph}), 6.52 (s, 1H, CHPh), 6.31 (br s, 2H, CH_2), 4.09 (s, 5H, Cp), 3.72 (s, 3H, CH_3)

^{31}P NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 113.2 (s)

IR (CH₂Cl₂): ν_{CO} 1939.5 (s), 1871.0 cm⁻¹ (s)

Synthesis of complex ([37](BF₄)₂):



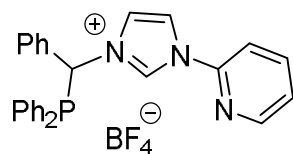
To a solution of [^{Ph}21]BF₄ (1.12 g, 2 mmol) in CH₂Cl₂ (15 mL), bis(N-imidazolyl)methane **32** (148 mg, 1 mmol) was added as a solid at RT. The color of the solution changed from orange to yellow (10 minutes) and the formation of the corresponding manganese phosphine complex [37](BF₄)₂ as only product was evidenced by IR and NMR spectroscopy.

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 9.10 (br s, 1H, CH_{Im-2}), 9.02 (br s, 1H, CH_{Im-2}), 7.83 (br s, 2H, CH_{Im-4,5}), 7.47 (br s, 23H, CH_{Ph}), 7.30 (br s, 2H, CH_{Im-4,5}), 7.06-6.91 (m, 7H, CH_{Ph}), 6.44-6.26 (m, 4H, CHPh + CH₂), 4.05 (s, 10H, Cp)

³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 113.0 (s)

IR (CH₂Cl₂): ν_{CO} 1940.5 (s), 1873.0 cm⁻¹ (s)

Synthesis of pre-ligand ([^{Ph}39-H]BF₄):



A solution of complex [^{Ph}33]BF₄ (2.0 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) was transferred to a photochemical reactor and diluted with CH₂Cl₂ (100 mL). The solution was irradiated at RT with visible light under vigorous stirring until CO evolution ceased (*ca.* 15 min). The resulting yellow suspension was filtered through Celite and the filter cake was washed with CH₂Cl₂ (20mL). Then, degassed saturated aqueous solution of NaHCO₃ was added (5 mL) and the solution was vigorously shaken until no CO₂ evolved and then all volatiles were evaporated under vacuum. The residue was purified by column chromatography on silica (3×7 cm Elution with CH₂Cl₂) afforded a slightly yellow band containing some polymeric impurities (discarded), followed by large yellow band of the target product [^{Ph}39-H]BF₄ eluted with 98:1:1 CH₂Cl₂/MeOH/Et₃N mixture. The eluate was then evaporated under vacuum and dissolved in THF (15-20 mL). The solution was filtered through Celite, evaporated to dryness and thoroughly dried under vacuum to give [^{Ph}39-H]BF₄ (782 mg, 73%) containing *ca.* 0.4 molecule of THF according to NMR and microanalysis data.

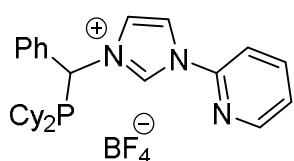
¹H NMR (400.1Hz, CDCl₃, 25°C): δ 9.40 (s, 1H, CH_{Im-2}), 8.43 (d, ³J_{HH} = 4.4 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.1 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.91 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, CH_{Py}), 7.81 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH_{Py}), 7.74 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.69 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.62 (t, ³J_{HH} = 8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.48 (t, ³J_{HH} = 8 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.41-7.38 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.36-7.31 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.28-7.26 (m, 4H, CH_{Ph}), 6.85 (d, ²J_{PH} = 4.8 Hz, CHPh)

³¹P NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ -6.5 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 149.1 (s, CH_{Py}), 145.6 (s, $\text{C}_{\text{ipso Py}}$), 140.7 (s, CH_{Py}), 134.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.5$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 134.0 (d, $J_{\text{CP}} = 21.9$ Hz, CH_{PPh_2}), 133.6 (d, $J_{\text{CP}} = 20.3$ Hz, CH_{PPh_2}), 133.2 (br s, C_{Ph}), 133.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.2$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 131.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.9$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 130.2 (s, CH_{Py}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.7 (s, CH_{PPh_2}), 129.6 (d, $J_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, CH_{PPh_2}), 129.4 (d, $J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, CH_{PPh_2}), 129.0 (d, $J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, CH_{Ph}), 125.4 (s, CH_{Py}), 120.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 7.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 119.5 (s, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 114.0 (s, CH_{Py}), 68.1 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2_{\text{THF}}$), 64.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, PC(H)Ph), 25.7 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2_{\text{THF}}$)

Anal. Calcd (%) for $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{BF}_4\text{N}_3\text{Px}0.4\text{THF}$: C 64.07, H 4.93, N 7.84 ; found: C 63.77, H 4.63, N 7.74

Synthesis of pre-ligand ($[\text{Cy}^{\text{39-H}}]\text{BF}_4$):



A solution of complex $[\text{Cy}^{\text{33}}]\text{BF}_4$ (2.5 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) was transferred to a photochemical reactor and diluted with CH_2Cl_2 (100 mL). The solution was irradiated at RT with visible light under vigorous stirring until CO evolution ceased (*ca.* 2h). The resulting

suspension was filtered through Celite and a saturated aqueous solution of NaHCO_3 was added (5 mL). The solution was vigorously shaken until no CO_2 evolved and then all volatiles were evaporated under vacuum. The residue was purified by column chromatography on silica (3×7 cm Elution with CH_2Cl_2) afforded a slightly yellow band containing some polymeric impurities (discarded), followed by large yellow band of the target product $[\text{Cy}^{\text{39-H}}]\text{BF}_4$ eluted with 98:1 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ mixture. The product was eluted as a yellow band, affording after solvent evaporation and drying under vacuum $[\text{Cy}^{\text{39-H}}]\text{BF}_4$ (850 mg, 43%) as a yellowish powder.

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 10.10 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 8.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.8\text{Hz}$, 1H, CH_{Py}), 8.28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 2\text{Hz}$, 1H, CH_{Py}), 8.10-7.95 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}} + \text{CH}_{\text{Ph}}$), 7.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{Hz}$, 2H, CH_{Py}), 7.47-7.33 (m, 4H, CH_{Ph}), 6.37 (d, $^2J_{\text{PH}} = 2.8\text{Hz}$, CHPh), 1.90-1.40 (m, 11H, CH_{Cy}), 1.30-0.90 (m, 11H, CH_{Cy})

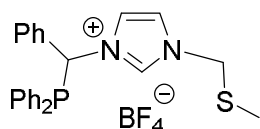
^{31}P NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 12.2 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 149.5 (s, CH_{Py}), 146.2 (s, $\text{C}_{\text{ipso Py}}$), 141.4 (s, CH_{Py}), 137.3 (s, CH_{Py}), 136.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 133.8 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 130.0 (s, $\text{CH}_{\text{para}} + \text{CH}_{\text{ortho Ph}}$), 128.9 (s, $\text{CH}_{\text{meta Ph}}$), 125.9 (s, CH_{Py}), 122.0 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 121.9 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 119.4 (s, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 114.8 (s, CH_{Py}), 62.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 24.5$ Hz, PC(H)Ph), 34.2 (s, CH_{Cy}), 34.0 (s, CH_{Cy}), 31.3 (s, CH_2_{Cy}), 31.0 (s, CH_2_{Cy}), 30.4 (s, CH_2_{Cy}), 29.7 (s, CH_2_{Cy}), 28.2 (s, CH_2_{Cy}), 28.0 (s, CH_2_{Cy}), 27.5 (s, CH_2_{Cy}), 27.3 (s, CH_2_{Cy}), 26.5 (s, CH_2_{Cy})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 149.5 (s, CH_{Py}), 146.2 (s, $\text{C}_{\text{ipso Py}}$), 141.4 (s, CH_{Py}), 137.3 (s, CH_{Py}), 136.9 (s, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 133.8 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 130.0 (s, $\text{CH}_{\text{para}} + \text{CH}_{\text{ortho Ph}}$), 128.9 (s, $\text{CH}_{\text{meta Ph}}$), 125.9 (s, CH_{Py}), 122.0 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 121.9 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 119.4 (s, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 114.8 (s, CH_{Py}), 62.6

(s, PC(H)Ph), 34.2 (s, CH_{CY}), 34.0 (s, CH_{CY}), 31.3 (s, CH_{2 CY}), 31.0 (s, CH_{2 CY}), 30.4 (s, CH_{2 CY}), 29.7 (s, CH_{2 CY}), 28.2 (s, CH_{2 CY}), 28.0 (s, CH_{2 CY}), 27.5 (s, CH_{2 CY}), 27.3 (s, CH_{2 CY}), 26.5 (s, CH_{2 CY})

Synthesis of pre-ligand ([40-H]BF₄):



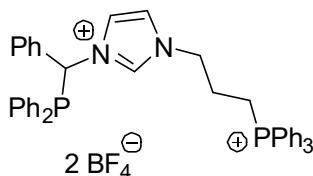
A solution of complex [34]BF₄ (2.0 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) was transferred to a photochemical reactor, diluted with CH₂Cl₂ (100 mL) and HBF₄•OEt₂ (280 μL, 2.0 mmol) was added. The solution was irradiated at RT with visible light under vigorous stirring until CO evolution ceased (*ca.* 1h). The resulting suspension was filtered through Celite and a saturated aqueous solution of NaHCO₃ (5 mL) was added. The solution was vigorously shaken until no CO₂ evolved and then all volatiles were evaporated under vacuum. The residue was purified by column chromatography on silica (3×6 cm) using the 99:1 CH₂Cl₂/MeOH mixture as an eluent. The product was eluted as a yellow band, affording after solvent evaporation and drying under vacuum to obtain the product [40-H]BF₄ (797 mg, 60%) as a yellowish powder.

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 9.00 (s, 1H, CH_{Im-2}), 7.69 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.68 (br s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.62-7.60 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.57 (br s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.39-7.33 (m, 10H, CH_{Ph}), 7.28-7.21 (m, 3H, CH_{Ph}), 6.61 (d, ²J_{PH} = 3.1 Hz, 1H, CHPh), 4.94 (q, ²J_{HH} = 14.5 Hz, 2H, CH₂), 1.81 (s, 3H, CH₃)

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ -6.9 (s)

¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 136.1 (s, CH_{Im-2}), 134.6 (s, C_{ipso Ph}), 134.1 (s, CH_{Ph}), 133.4 (s, CH_{Ph}), 132.7 (d, ¹J_{CP} = 13.7 Hz, C_{ipso PPh2}), 131.8 (d, ¹J_{CP} = 9.0 Hz, C_{ipso PPh2}), 131.1 (s, CH_{Ph}), 130.2 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.7 (s, CH_{Ph}), 129.6 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.0 (s, CH_{Ph}), 121.8 (s, CH_{Im-4,5}), 121.1 (s, CH_{Im-4,5}), 64.1 (d, ¹J_{CP} = 15.3 Hz, PC(H)Ph), 53.2 (s, CH₂), 14.4 (s, CH₃)

Synthesis of pre-ligand ([41-2H](BF₄)₂):



A solution of complex [35]BF₄ (2.0 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) was transferred to a photochemical reactor, diluted with CH₂Cl₂ (100 mL) and HBF₄•OEt₂ (275 μL, 2.0 mmol) was added. The solution was irradiated at RT with visible light under vigorous stirring until CO evolution ceased (*ca.* 1h). The resulting suspension was filtered through Celite and toluene (60 mL) was added. The concentration of the resulting solution under vacuum to a volume of *ca.* 50 mL induced the precipitation of [41-2H](BF₄)₂ as viscous yellow oil. The supernatant was removed by decantation and the residue was washed with toluene (20 mL) and dried under vacuum to afford [41-2H](BF₄)₂ (1.476 g, 90%) as a slightly yellow powder.

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 8.66 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 7.82-7.78 (m, 3H, CH_{Ph} + $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.73-7.69 (m, 7H, CH_{Ph}), 7.64-7.62 (m, 8H, CH_{Ph}), 7.43 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.42 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.34-7.32 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.30 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.24-7.16 (m, 7H, CH_{Ph}), 7.04-7.00 (m, 1H, CH_{Ph}), 6.21 (d, $^2J_{\text{PH}} = 2.5$ Hz, 1H, CHPh), 4.32 (br s, 1H, NCH_2), 4.21 (br s, 1H, NCH_2), 3.16 (m, 2H, PCH_2), 2.08 (br m, 2H, CH_2)

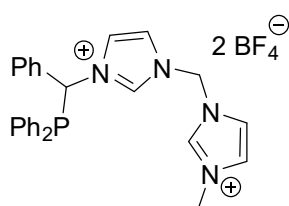
$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 8.66 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 7.82-7.78 (m, 3H, CH_{Ph} + $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.73-7.69 (m, 7H, CH_{Ph}), 7.64-7.62 (m, 8H, CH_{Ph}), 7.43 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.42 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.34-7.32 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.30 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.24-7.16 (m, 7H, CH_{Ph}), 7.04-7.00 (m, 1H, CH_{Ph}), 6.21 (s, 1H, CHPh), 4.32 (br s, 1H, NCH_2), 4.21 (br s, 1H, NCH_2), 3.16 (m, 2H, CH_2), 2.08 (br m, 2H, CH_2)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 21.8 (s), -8.4 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 135.5 (s, CH_{Ph}), 135.4 (s, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 134.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 133.9 (s, CH_{Ph}), 133.6 (s, CH_{Ph}), 133.2 (s, CH_{Ph}), 133.1 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 131.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 130.8 (s, CH_{Ph}), 130.6 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 129.7 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{Ph}), 128.9 (s, CH_{Ph}), 128.3 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 125.4 (s, CH_{Ph}), 124.1 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 120.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{ortho PPh}_3}$), 117.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.7$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_3}$), 64.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 16.5$ Hz, PC(H)Ph), 49.0 (d, $^2J_{\text{CP}} = 23.2$ Hz, CH_2), 24.3 (s, CH_2), 20.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 55.5$ Hz, CH_2)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 135.5 (s, CH_{Ph}), 135.4 (s, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 134.5 (s, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 133.9 (s, CH_{Ph}), 133.6 (s, CH_{Ph}), 133.2 (s, CH_{Ph}), 133.1 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 131.9 (s, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 130.8 (s, CH_{Ph}), 130.6 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 129.7 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{Ph}), 128.9 (s, CH_{Ph}), 128.3 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 125.4 (s, CH_{Ph}), 124.1 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 120.1 (s, CH_{PPh_3}), 117.4 (s, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_3}$), 64.4 (s, PC(H)Ph), 49.0 (s, CH_2), 24.3 (s, CH_2), 20.0 (s, CH_2)

Synthesis of pre-ligand ([42-2H](BF_4) $_2$):



A solution of complex **[38]**(BF_4) $_2$ (1.18 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) was transferred to a photochemical reactor, diluted with CH_2Cl_2 (100 mL) and $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (160 μL , 1.18 mmol) was added. The solution was irradiated at RT with visible light under vigorous stirring until CO evolution ceased (*ca.* 15 min). The resulting suspension was filtered

through Celite and a saturated aqueous solution of NaHCO_3 (7 mL) was added. The solution was vigorously shaken until no CO_2 evolved and then all volatiles were evaporated under vacuum. The product was dissolved in CH_2Cl_2 (10 mL) filtered through Celite and precipitated by the dropwise addition of diethyl ether (40 mL). The supernatant was removed by decantation and the residue was dried under vacuum to give **[42-2H]**(BF_4) $_2$ (400 mg, 55%) as a yellowish powder.

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 8.93 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 8.82 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 7.72 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.60 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.58 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.49 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.41 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.40 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.35 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.28-7.22 (m, 9H, CH_{Ph}), 7.19 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.17 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 6.26 (AB, $^2J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz, 2H, CH_2), 6.24 (d, $^2J_{\text{PH}} = 2.9$ Hz, 1H, CHPh), 3.73 (s, 3H, CH_3)

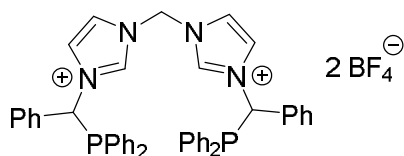
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ -5.6 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 138.0 (s, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 136.0 (s, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 134.0 (s, $C_{\text{ipso Ph}}$), 133.9 (s, CH_{Ph}), 133.7 (s, CH_{Ph}), 133.4 (s, CH_{Ph}), 133.2 (s, CH_{Ph}), 132.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.9$ Hz, $C_{\text{ipso PPh}_2}$), 131.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, $C_{\text{ipso PPh}_2}$), 130.9 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 129.5 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 128.8 (s, CH_{Ph}), 124.7 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 123.4 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 121.7 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 121.6 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 64.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 17.6$ Hz, PC(H)Ph), 58.6 (s, CH_2), 36.5 (s, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 138.0 (s, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 136.0 (s, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 134.0 (s, $C_{\text{ipso Ph}}$), 133.9 (s, CH_{Ph}), 133.7 (s, CH_{Ph}), 133.4 (s, CH_{Ph}), 133.2 (s, CH_{Ph}), 132.5 (s, $C_{\text{ipso PPh}_2}$), 131.8 (s, $C_{\text{ipso PPh}_2}$), 130.9 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 129.5 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 128.8 (s, CH_{Ph}), 124.7 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 123.4 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 121.7 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 121.6 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 64.8 (s, PC(H)Ph), 58.6 (s, CH_2), 36.5 (s, CH_3)

MS (ESI, positive mode) m/z : 524.9 [**42**](BF_4) $^+$, 437.3 [**42**-H] $^+$, 423.3 [**42**-Me] $^+$

Synthesis of pre-ligand ([**43-2H**](BF_4) $_2$):



A solution of complex [**37**](BF_4) $_2$ (2.0 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) was transferred to a photochemical reactor, diluted with CH_2Cl_2 (100 mL) and $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ (280 μL , 2.0 mmol) was added. The solution was irradiated at RT with visible light

under vigorous stirring until CO evolution ceased (*ca.* 15 min). The resulting suspension was filtered through Celite and a saturated aqueous solution of NaHCO_3 (7 mL) was added. The solution was vigorously shaken until no CO_2 evolved and then all volatiles were evaporated under vacuum. The residue was purified by column chromatography on silica (3 \times 6 cm) using the 99:1 CH_2Cl_2 /MeOH mixture as an eluent. The product was eluted as a red band, affording after solvent evaporation and drying under vacuum to give [**43-2H**](BF_4) $_2$ (651 mg, 75%) as a reddish powder.

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 8.95 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 7.77-7.67 (m, 6H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$ + CH_{Ph}), 7.51-7.13 (m, 39H, CH_{Ph}), 6.29 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, 1H, CH_2), 6.23 (br. s, 4H, CHPh), 6.13 (s, 2H, CH_2), 5.92 (d, $^2J_{\text{HH}} = 13.5$ Hz, 1H, CH_2)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ -5.9 (s)

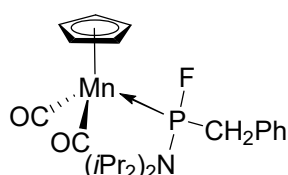
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 136.0 (s, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 135.9 (s, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 133.6 (s, CH_{Ph}), 133.6 (s, CH_{Ph}), 133.0 (s, CH_{Ph}), 132.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz, $C_{\text{ipso PPh}_2}$), 132.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, $C_{\text{ipso PPh}_2}$), 131.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10$ Hz, $C_{\text{ipso Ph}}$), 131.0 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 130.3 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.5 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}),

129.3 (s, CH_{Ph}), 128.9 (s, CH_{Ph}), 123.4 (s, CH_{Im-4,5}), 65.4 (d, ¹J_{CP} = 5.3 Hz, PC(H)Ph), 65.3 (d, ¹J_{CP} = 5.3 Hz, PC(H)Ph), 57.9 (s, CH₂)

¹³C{¹H}{³¹P} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 136.0 (s, CH_{Im-2}), 135.9 (s, CH_{Im-2}), 133.6 (s, CH_{Ph}), 133.6 (s, CH_{Ph}), 133.0 (s, CH_{Ph}), 132.5 (s, C_{ipso} PPh₂), 132.4 (s, C_{ipso} PPh₂), 131.3 (s, C_{ipso} Ph), 131.0 (s, CH_{Im-4,5}), 130.3 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.5 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 128.9 (s, CH_{Ph}), 123.4 (s, CH_{Im-4,5}), 65.4 (s, PC(H)Ph), 65.3 (s, PC(H)Ph), 57.9 (s, CH₂)

MS (ESI, positive mode) m/z : 785.1 [43](BF₄)⁺

Synthesis of [Cp(CO)₂Mn(η²-P,C-(NiPr₂)₂P=C(H)Ph)]BF₄ (45):



The solution of complex [NiPr₂**21**]BF₄ (296 mg, 0.5 mmol) and N-mesitylimidazole (102 mg, 0.55 mmol) in 1,2-dichloroethane was heated at 60°C for 1 h. The colour of the solution gradually changed from orange to pale yellow and IR monitoring showed the formation of complex **45** as only product. The volatiles were removed under vacuum and the residue was purified by column chromatography on silica. The product was eluted with 1:1 hexane/toluene mixture as yellow band, to afford after evaporation of the solvents and drying under vacuum complex **45** (188 mg, 90%) as a yellow powder.

Similarly, complex **45** (167 mg, 80%) can be prepared by heating of [NiPr₂**21**]BF₄ (296 mg, 0.5 mmol) and [Me₃NBn]Cl (125 mg, 0.55 mmol) in 1,2-dichloroethane at 80°C for 1 h.

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 25°C): δ 7.26 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_{ortho} Ph), 7.43 (t overlapped with residual solvent protons, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH_{meta} Ph), 7.09 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, CH_{para} Ph), 5.45 (d, J_{PH} = 1.5 Hz, 5H, Cp), 4.05-3.93 (m overlapped with Cp protons, 2H, CH(CH₃)₂), 3.65 (ddd, ²J_{HH} = 14.4 Hz, ²J_{PH} = 10.8 Hz, ³J_{FH} = 3.4 Hz, 1H, FPCH₂Ph), 3.29 (ddd, ²J_{HH} = 14.4 Hz, ²J_{FH} = 10.9 Hz, ³J_{PH} = 6.8 Hz, 1H, FPCH₂Ph), 1.16 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.01 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂)

¹H{³¹P} NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 25°C): δ 7.26 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_{ortho} Ph), 7.43 (t overlapped with residual solvent protons, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH_{meta} Ph), 7.09 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, CH_{para} Ph), 5.45 (s, 5H, Cp), 3.98 (hept, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, CH(CH₃)₂), 3.65 (dd, ²J_{HH} = 14.4 Hz, ³J_{FH} = 3.4 Hz, 1H, FPCH₂Ph), 3.29 (dd, ²J_{HH} = 14.4 Hz, ²J_{FH} = 10.9 Hz, 1H, FPCH₂Ph), 1.16 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.01 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂)

¹H{¹⁹F} NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 25°C): δ 7.26 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, CH_{ortho} Ph), 7.43 (t overlapped with residual solvent protons, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, CH_{meta} Ph), 7.09 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, CH_{para} Ph), 5.45 (d, J_{PH} = 1.5 Hz, 5H, Cp), 4.05-3.93 (m overlapped with Cp protons, 2H, CH(CH₃)₂), 3.65 (dd, ²J_{HH} = 14.4 Hz, ²J_{PH} = 10.8 Hz, 1H, FPCH₂Ph), 3.29 (dd, ²J_{HH} = 14.4 Hz, ³J_{PH} = 6.8 Hz, 1H, FPCH₂Ph), 1.16 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂), 1.01 (d, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6H, CH(CH₃)₂)

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 25°C): δ 250.8 (d, ¹J_{FP} = 946.0 Hz)

^{19}F NMR (376.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ -66.5 (dd, $^1J_{\text{FP}} = 946.0$ Hz, $^3J_{\text{FH}} = 8.4$ Hz)

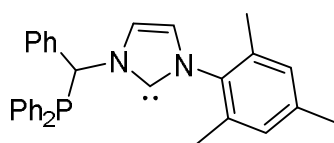
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 230.7 (br d, $^2J_{\text{CP}} = 31.7$ Hz, Mn-CO), 229.8 (br d, $^2J_{\text{CP}} = 29.6$ Hz, Mn-CO), 134.8 (d, $^2J_{\text{CF}} = 1.9$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 130.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.5$ Hz, $\text{CH}_{\text{ortho Ph}}$), 128.6 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, $\text{CH}_{\text{meta Ph}}$), 127.0 (d, $^5J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz, $\text{CH}_{\text{para Ph}}$), 81.9 (s, Cp), 48.6 (dd, $^1J_{\text{CP}} = 27.9$ Hz, $^2J_{\text{CF}} = 22.6$ Hz, FPCH_2Ph), 43.0 (br dd, $^2J_{\text{CP}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{CF}} = 1.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 4.0$ Hz, $^4J_{\text{CF}} = 4.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 230.7 (s, Mn-CO), 229.8 (s, Mn-CO), 134.8 (d, $^2J_{\text{CF}} = 1.9$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 130.9 (s, $\text{CH}_{\text{ortho Ph}}$), 128.6 (s, $\text{CH}_{\text{meta Ph}}$), 127.0 (s, $\text{CH}_{\text{para Ph}}$), 81.9 (s, Cp), 48.6 (d, $^2J_{\text{CF}} = 22.6$ Hz, FPCH_2Ph), 43.0 (br d, $^3J_{\text{CF}} = 1.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 24.8 (d, $^4J_{\text{CF}} = 4.2$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 1945.5 (s), 1878.0 cm^{-1} (s)

Anal. Found: C, 58.07; H, 6.43; N, 3.33. Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{FMnNO}_2\text{P}$ (M = 417.3) C, 57.56; H, 6.28; N, 3.36

Generation of ligand ($^{\text{Ph,Mes}}$ **28**) for NMR characterization:



To a solution of [$^{\text{Ph,Mes}}$ **28**-H] BF_4 (27 mg, 0.05 mmol) in toluene (2 mL), a 0.5M solution of KHMDS in toluene (110 μL , 0.05 mmol) was added dropwise at room temperature to form orange solution of the corresponding free NHC. The reaction mixture was sonicated for 5 min, stirred for additional 5 min and evaporated under vacuum. The orange residue was dissolved in dry C_6D_6 and filtered through Celite directly to the NMR tube.

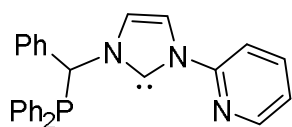
^1H NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 7.82-7.78 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.56 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.54 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.45-7.41 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.32 (s, 3H, CH_{Ph}), 7.27-7.22 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.11-7.05 (m, 4H, CH_{Ph}), 6.88 (br m, 2H, CH_{Mes}), 6.47 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 6.35 (d, $^2J_{\text{PH}} = 5.2$ Hz, 1H, CHPh), 2.27 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{para Mes}}$), 2.14 (br m, 3H, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$), 1.96 (br m, 3H, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$)

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 7.82-7.78 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.56 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.54 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.45-7.41 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.32 (s, 3H, CH_{Ph}), 7.27-7.22 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.11-7.05 (m, 4H, CH_{Ph}), 6.88 (br m, 2H, CH_{Mes}), 6.47 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 6.35 (s, 1H, CHPh), 2.27 (s, 3H, $\text{CH}_3_{\text{para Mes}}$), 2.14 (br m, 3H, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$), 1.96 (br m, 3H, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ -5.6 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 217.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 25.3$ Hz, $\text{C}_{\text{Im-2}}$), 140.3 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.5$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 139.0 (s, $\text{C}_{\text{ipso Mes}}$), 137.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 17.0$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 137.1 (s, $\text{C}_{\text{ortho Mes}}$), 134.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 22.8$ Hz, $\text{CH}_{\text{ortho PPh}_2}$), 133.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 20.4$ Hz, $\text{CH}_{\text{ortho PPh}_2}$), 129.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.05$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 129.1 (s, $\text{C}_{\text{para Mes}}$), 129.0 (s, CH_{Ph}), 128.9 (s, CH_{Ph}), 128.8 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 128.4 (s, CH_{Ph}), 128.2 (s, CH_{Ph}), 127.9 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 121.5 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 118.9 (s, CH_{Mes}), 118.8 (s, CH_{Mes}), 65.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 9.5$ Hz, PC(H)Ph), 21.0 (s, $\text{CH}_3_{\text{para Mes}}$), 18.0 (s, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$)

Generation of ligand ($^{\text{Ph}}$ **39**) for NMR characterization:



To a solution of [^{Ph}**39**-H]BF₄ (27 mg, 0.05 mmol) in toluene (2 mL), a 0.5M solution of KHMDS in toluene (110 μL, 0.05 mmol) was added dropwise at room temperature to form orange solution of the corresponding free NHC. The reaction mixture was sonicated for 5 min, stirred for additional 5 min and evaporated under vacuum. The orange residue was dissolved in dry C₆D₆ and filtered through Celite directly to the NMR tube. The relative stability of the ^{Ph}**39** under these conditions was estimated by the comparison of the integral intensity of its CHPh signal of the NHC at 6.06 ppm to the methyl group of residual toluene solvent at 2.11 ppm used as internal standard (*t* = 0 h, 1:2.51, 100% NHC; *t* = 24 h, 1:3.13, 80% NHC; *t* = 48 h, 1:4.07, 61.5% NHC).

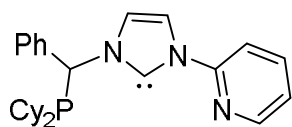
¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 25°C): δ 8.55 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.17 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 8.1 (d, ³J_{HH} = 4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.57 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH_{Py}), 7.26 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.12 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.06-6.86 (m, 11H, CH_{Ph}), 6.85 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 6.46 (t, ³J_{HH} = 6 Hz, 1H, CH_{Py}), 6.06 (d, ²J_{PH} = 5.2 Hz, CHPh)

³¹P NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 25°C): δ -5.7 (s)

¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 217.0 (d, ³J_{CP} = 25.0 Hz, C_{Im-2}), 154.1 (s, C_{ipso Py}), 147.7 (s, CH_{Py}), 139.6 (d, ²J_{CP} = 8.9 Hz, C_{ipso Ph}), 137.9 (d, ¹J_{CP} = 17.1 Hz, C_{ipso PPh2}), 137.9 (s, CH_{Py}), 137.7 (d, ¹J_{CP} = 15.3 Hz, C_{ipso PPh2}), 135.1 (d, J_{CP} = 20.5 Hz, CH_{PPh2}), 133.2 (d, J_{CP} = 18.0 Hz, CH_{PPh2}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 128.9 (d, J_{CP} = 6.6 Hz, CH_{Ph}), 128.6 (d, J_{CP} = 16.7 Hz, CH_{PPh2}), 128.5 (br s, CH_{PPh2}), 121.0 (s, CH_{Py}), 120.0 (d, ³J_{CP} = 4.2 Hz, CH_{Im-4,5}), 117.6 (s, CH_{Im-4,5}), 114.6 (s, CH_{Py}), 66.6 (d, ¹J_{CP} = 9.9 Hz, PC(H)Ph)

¹³C{¹H}{³¹P} NMR (100.6MHz, C₆D₆, 25°C): δ 216.9 (s, C_{Im-2}), 154.1 (s, C_{ipso Py}), 147.7 (s, CH_{Py}), 139.6 (s, C_{ipso Ph}), 137.9 (s, CH_{Py}), 137.7 (s, C_{ipso PPh2}), 135.1 (s, CH_{PPh2}), 133.2 (s, CH_{PPh2}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 128.9 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{PPh2}), 128.5 (s, CH_{PPh2}), 128.2 (s, CH_{Ph}), 127.5 (s, CH_{Ph}), 125.7 (s, CH_{Ph}), 121.0 (s, CH_{Py}), 120.0 (s, CH_{Im-4,5}), 117.6 (s, CH_{Im-4,5}), 114.6 (s, CH_{Py}), 66.6 (s, PC(H)Ph)

Generation of ligand (^{Cy}**39**) for NMR characterization:



To a solution of [^{Cy}**39**-H]BF₄ (26 mg, 0.05 mmol) in toluene (2 mL), a 0.5M solution of KHMDS in toluene (110 μL, 0.05 mmol) was added dropwise at room temperature to form orange solution of the corresponding free NHC. The reaction mixture was sonicated for 5 min, stirred for additional 5 min and evaporated under vacuum. The orange residue was dissolved in dry C₆D₆ and filtered through Celite directly to the NMR tube.

¹H NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 25°C): δ 8.71 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.23 (d, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, CH_{Im-4,5}), 8.14 (d, ³J_{HH} = 4.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.67 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, CH_{Py}), 7.24 (d, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.13-7.00 (m, 4H, CH_{Ph}), 6.49 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, CH_{Py}), 6.24 (d, ²J_{PH} = 4 Hz, CHPh), 1.70-1.40 (m, 11H, CH + CH₂ Cy), 1.30-0.90 (m, 11H, CH + CH₂ Cy)

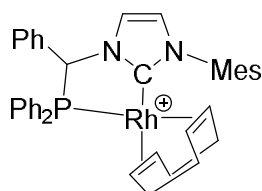
³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 25°C): δ 7.8 (s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 216.0 (s, $\text{C}_{\text{Im-2}}$), 154.3 (s, $\text{C}_{\text{ipso Py}}$), 147.9 (s, CH_{Py}), 141.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 137.9 (s, CH_{Py}), 129.6 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 129.2 (s, CH_{Ph}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 128.9 (s, CH_{Ph}), 121.0 (s, CH_{Py}), 119.4 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 117.3 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 114.3 (s, CH_{Py}), 62.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 18.26$ Hz, PC(H)Ph), 34.2 (s, CH_{Cy}), 33.8 (s, CH_{Cy}), 31.4 (s, CH_2_{Cy}), 31.1 (s, CH_2_{Cy}), 30.5 (s, CH_2_{Cy}), 28.1 (s, CH_2_{Cy}), 28.0 (s, CH_2_{Cy}), 28.0 (s, CH_2_{Cy}), 27.9 (s, CH_2_{Cy}), 26.7 (s, CH_2_{Cy})

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 216.0 (s, $\text{C}_{\text{Im-2}}$), 154.3 (s, $\text{C}_{\text{ipso Py}}$), 147.9 (s, CH_{Py}), 141.4 (s, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 137.9 (s, CH_{Py}), 129.6 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 129.2 (s, CH_{Ph}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 128.9 (s, CH_{Ph}), 121.0 (s, CH_{Py}), 119.4 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 117.3 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 114.3 (s, CH_{Py}), 62.7 (s, PC(H)Ph), 34.2 (s, CH_{Cy}), 33.8 (s, CH_{Cy}), 31.4 (s, CH_2_{Cy}), 31.1 (s, CH_2_{Cy}), 30.5 (s, CH_2_{Cy}), 28.1 (s, CH_2_{Cy}), 28.0 (s, CH_2_{Cy}), 28.0 (s, CH_2_{Cy}), 27.9 (s, CH_2_{Cy}), 26.7 (s, CH_2_{Cy})

3) Chapter 4

Synthesis of complex $[\text{Rh}(\text{COD})(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}^{\text{Ph, Mes}}\text{28})]\text{BF}_4$ ([47] BF_4):



To a solution of $[\text{Ph, Mes}]\text{28-H}] \text{BF}_4$ (111 mg, 0.2 mmol) in THF (10 mL), $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (50 mg, 0.1 mmol) was added as a solid at room temperature. The mixture was stirred for 5 minutes. Then, the reaction mixture was cooled to -80°C and a 0.5M solution of KHMDS in toluene (405 μL , 0.2 mmol) was added. The solution was

allowed to slowly reach room temperature and the volatiles were removed under vacuum. The product was purified by column chromatography (Al_2O_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95/5) and eluted as a yellow band. The solvents were removed under vacuum to obtain the complex $[\text{47}]\text{BF}_4$ (133 mg, 88%) as a yellow powder.

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 8.00-7.95 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.58-7.56 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{Ph}} + \text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.37-7.32 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.32-7.29 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.13-7.09 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.02 (s, 1H, CH_{Mes}), 7.00 (s, 1H, CH_{Mes}), 6.74 (d, $^2J_{\text{PH}} = 2.0$ Hz, 1H, CHPh), 6.72 (br.s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 6.70-6.68 (m, 2H, CH_{Ph}), 5.27 (m, 1H, CH_{COD}), 4.51 (m, 1H, CH_{COD}), 4.25 (m, 1H, CH_{COD}), 4.14 (m, 1H, CH_{COD}), 2.37 (s, 3H, CH_3_{Mes}), 2.32 (m, 4H, CH_2_{COD}), 2.15 (s, 3H, CH_3_{Mes}), 2.08 (m, 2H, CH_2_{COD}), 2.00 (m, 2H, CH_2_{COD}), 1.90 (s, 3H, CH_3_{Mes})

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (400.1 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 8.00-7.95 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.58-7.56 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{Ph}} + \text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.37-7.32 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.32-7.29 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.13-7.09 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.02 (s, 1H, CH_{Mes}), 7.00 (s, 1H, CH_{Mes}), 6.74 (s, 1H, CHPh), 6.72 (br.s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 6.70-6.68 (m, 2H, CH_{Ph}), 5.27 (m, 1H, CH_{COD}), 4.51 (m, 1H, CH_{COD}), 4.25 (m, 1H, CH_{COD}), 4.14 (m, 1H, CH_{COD}), 2.37 (s, 3H, CH_3_{Mes}), 2.32 (m, 4H, CH_2_{COD}), 2.15 (s, 3H, CH_3_{Mes}), 2.08 (m, 2H, CH_2_{COD}), 2.00 (m, 2H, CH_2_{COD}), 1.90 (s, 3H, CH_3_{Mes})

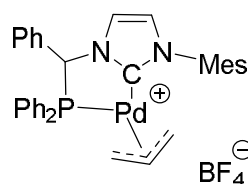
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 63.9 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 160.5$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 177.1 (dd, $^1J_{\text{RhC}} = 53.7$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, Rh-CN_2), 140.4 (s, $\text{C}_{\text{ipso Mes}}$), 135.6 (s, $\text{C}_{\text{ortho Mes}}$), 135.0 (s, $\text{C}_{\text{ortho Mes}}$), 134.9 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 134.7 (s, $\text{C}_{\text{para Mes}}$),

134.4 (s, CH_{ortho} PPh₂), 134.1 (s, CH_{ortho} PPh₂), 132.1 (s, CH_{Ph}), 131.7 (s, CH_{Ph}), 129.7 (s, CH_{meta} PPh₂), 129.6 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{para} PPh₂), 128.9 (s, CH_{Mes}), 128.5 (s, CH_{Mes}), 128.4 (s, CH_{Ph}), 128.1 (d, ¹J_{CP} = 41.1 Hz, C_{ipso} PPh₂), 125.9 (d, ¹J_{CP} = 41.1 Hz, C_{ipso} PPh₂), 124.7 (s, CH_{Im-4,5}), 122.0 (s, CH_{Im-4,5}), 100.5 (d, ¹J_{RhC} = 7.0 Hz, CH_{COD}), 99.4 (d, ¹J_{RhC} = 7.0 Hz, CH_{COD}), 89.6 (d, ¹J_{RhC} = 7.0 Hz, CH_{COD}), 88.5 (d, ¹J_{RhC} = 7.0 Hz, CH_{COD}), 66.6 (d, ¹J_{CP} = 31.7 Hz, PC(H)Ph), 31.9 (s, CH₂ COD), 31.8 (s, CH₂ COD), 29.1 (s, CH₂ COD), 29.0 (s, CH₂ COD), 21.3 (s, CH₃ para Mes), 18.0 (s, CH₃ ortho Mes)

¹³C{¹H}{³¹P} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 177.1 (d, ¹J_{RhC} = 53.7 Hz, Rh–CN₂), 140.4 (s, C_{ipso} Mes), 135.6 (s, C_{ortho} Mes), 135.0 (s, C_{ortho} Mes), 134.9 (s, C_{ipso} Ph), 134.7 (s, C_{para} Mes), 134.4 (s, CH_{ortho} PPh₂), 134.1 (s, CH_{ortho} PPh₂), 132.1 (s, CH_{Ph}), 131.7 (s, CH_{Ph}), 129.7 (s, CH_{meta} PPh₂), 129.6 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{para} PPh₂), 128.9 (s, CH_{Mes}), 128.5 (s, CH_{Mes}), 128.4 (s, CH_{Ph}), 128.1 (s, C_{ipso} PPh₂), 125.9 (s, C_{ipso} PPh₂), 124.7 (s, CH_{Im-4,5}), 122.0 (s, CH_{Im-4,5}), 100.5 (d, ¹J_{RhC} = 7.0 Hz, CH_{COD}), 99.4 (d, ¹J_{RhC} = 7.0 Hz, CH_{COD}), 89.6 (d, ¹J_{RhC} = 7.0 Hz, CH_{COD}), 88.5 (d, ¹J_{RhC} = 7.0 Hz, CH_{COD}), 66.6 (s, PC(H)Ph), 31.9 (s, CH₂ COD), 31.8 (s, CH₂ COD), 29.1 (s, CH₂ COD), 29.0 (s, CH₂ COD), 21.3 (s, CH₃ para Mes), 18.0 (s, CH₃ ortho Mes)

Synthesis of complex [Pd(η³-C₃H₅)(κ²P,Ĉ^{Ph,Mes}28)]BF₄ ([48]BF₄):



To a solution of [^{Ph,Mes}28-H]BF₄ (148 mg, 0.27 mmol) in THF (10 mL), solid [PdCl(allyl)]₂ (49 mg, 0.14 mmol) was added at 0°C. The resulting solution was stirred for 5 minutes and K₂CO₃ (37 mg, 0.27 mmol) was added the reaction mixture was allowed to warm slowly to room temperature overnight. The solution was filtered through Celite, concentrated under vacuum and diethyl ether (20 mL) was added dropwise to induce the precipitation of the complex [48]BF₄ (123 mg, 65%) as a grey powder.

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 7.94 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.92 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.80 (br. s, 1H, CH_{Ph}), 7.79 (br. s, 1H, CH_{Ph}), 7.72 (d, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.70 (d, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.35–7.29 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.23–7.15 (m, 11H, CHPh + CH_{Ph} + CH_{Mes}), 7.09–6.94 (m, 17H, CH_{Ph} + CH_{Im-4,5}), 5.34 (hept, ³J_{HH} = 4 Hz, 1H, CH_{Allyl}), 5.10 (hept, ³J_{HH} = 4 Hz, 1H, CH_{Allyl}), 4.17 (d, ³J_{HH} = 4 Hz, 2H, CH₂ Allyl), 3.47 (d, ³J_{HH} = 4 Hz, 1H, CH₂ Allyl), 3.07 (d, ³J_{HH} = 4 Hz, 1H, CH₂ Allyl), 2.83 (t, ³J_{HH} = 4 Hz, 2H, CH₂ Allyl), 2.69 (d, ³J_{HH} = 4 Hz, 1H, CH₂ Allyl), 2.41 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.40 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.38 (br. s, 1H, CH₂ Allyl), 2.12 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.08 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.70 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.61 (s, 3H, CH₃ Mes)

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 62.1 (s), 61.5 (s) (ratio 1.2:1)

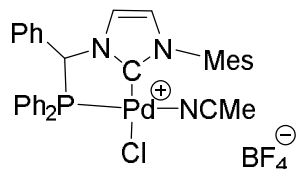
¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 179.2 (s, Pd–CN₂), 179.0 (s, Pd–CN₂), 140.2 (s, C_{ipso} Mes), 140.1 (s, C_{ipso} Mes), 137.1 (s, C_{ortho} Mes), 137.0 (s, C_{ortho} Mes), 135.6 (s, C_{ortho} Mes), 135.5 (s, C_{ortho} Mes), 135.2 (s, C_{para} Mes), 134.8 (s, C_{ipso} Ph), 134.7 (s, C_{ipso} Ph), 134.5 (s, CH_{Ph}), 134.4 (s, CH_{Ph}), 134.3 (s, CH_{Ph}), 132.9 (s, CH_{Ph}), 132.7 (s, CH_{Ph}), 132.5 (s, CH_{Ph}), 132.1 (s, CH_{Ph}), 131.8 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.5 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{Ph}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 128.8 (s, CH_{Ph}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 128.1 (s, CH_{Mes}), 128.0 (s, CH_{Mes}), 127.7 (d, ¹J_{CP} = 5.6 Hz, C_{ipso} PPh₂), 127.4 (d, ¹J_{CP} = 5.6 Hz, C_{ipso} PPh₂), 127.3 (d, ¹J_{CP}

= 5.6 Hz, C_{ipso} PPh₂), 127.0 (d, $^1J_{CP}$ = 5.6 Hz, C_{ipso} PPh₂), 124.2 (s, CH_{Im-4,5}), 124.0 (s, CH_{Im-4,5}), 123.0 (s, CH_{Ph}), 122.9 (s, CH_{Ph}), 120.5 (s, CH_{Allyl}), 120.3 (s, CH_{Allyl}), 67.1 (s, CH₂ Allyl), 66.8 (s, CH₂ Allyl), 65.7 (d, $^1J_{CP}$ = 35.2 Hz, PC(H)Ph), 65.5 (d, $^1J_{CP}$ = 35.2 Hz, PC(H)Ph), 61.7 (s, CH₂ Allyl), 59.9 (s, CH₂ Allyl), 21.4 (s, CH₃-para Mes), 17.9 (s, CH₃ ortho Mes), 17.8 (s, CH₃ ortho Mes), 17.5 (s, CH₃ ortho Mes), 17.4 (s, CH₃ ortho Mes)

$^{13}C\{^1H\}\{^{31}P\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 179.2 (s, Pd–CN₂), 179.0 (s, Pd–CN₂), 140.2 (s, C_{ipso} Mes), 140.1 (s, C_{ipso} Mes), 137.1 (s, C_{ortho} Mes), 137.0 (s, C_{ortho} Mes), 135.6 (s, C_{ortho} Mes), 135.5 (s, C_{ortho} Mes), 135.2 (s, C_{para} Mes), 134.8 (s, C_{ipso} Ph), 134.7 (s, C_{ipso} Ph), 134.5 (s, CH_{Ph}), 134.4 (s, CH_{Ph}), 134.3 (s, CH_{Ph}), 132.9 (s, CH_{Ph}), 132.7 (s, CH_{Ph}), 132.5 (s, CH_{Ph}), 132.1 (s, CH_{Ph}), 131.8 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.5 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{Ph}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 128.8 (s, CH_{Ph}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 128.1 (s, CH_{Mes}), 128.0 (s, CH_{Mes}), 127.7 (s, C_{ipso} PPh₂), 127.4 (s, C_{ipso} PPh₂), 127.3 (s, C_{ipso} PPh₂), 127.0 (s, C_{ipso} PPh₂), 124.2 (s, CH_{Im-4,5}), 124.0 (s, CH_{Im-4,5}), 123.0 (s, CH_{Ph}), 122.9 (s, CH_{Ph}), 120.5 (s, CH_{Allyl}), 120.3 (s, CH_{Allyl}), 67.1 (s, CH₂ Allyl), 66.8 (s, CH₂ Allyl), 65.7 (s, PC(H)Ph), 65.5 (s, PC(H)Ph), 61.7 (s, CH₂ Allyl), 59.9 (s, CH₂ Allyl), 21.4 (s, CH₃ para Mes), 17.9 (s, CH₃ ortho Mes), 17.8 (s, CH₃ ortho Mes), 17.5 (s, CH₃ ortho Mes), 17.4 (s, CH₃ ortho Mes)

MS (ESI, positive mode) m/z : 621.8 [48]⁺

Synthesis of complex [Pd(MeCN)Cl(κ^2P, \hat{C} –Ph₂Mes 28)]BF₄ ([49]BF₄):



To a solution of [48]BF₄ (76 mg, 0.11 mmol) in MeCN (5 mL), a 4M solution of HCl in dioxane (27 μ L, 0.11 mmol) was added at –40°C. The resulting solution was stirred at –40°C for 30 minutes and then at room temperature overnight. The solvent was removed under vacuum and the residue was washed with diethyl ether and dried to afford complex [49]BF₄ (60 mg, 75%) as a yellowish powder.

1H NMR (400.1 MHz, CD₃CN, 25°C): δ 8.02 (d, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.99 (d, 1H, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, CH_{Im-4,5}), 7.78–7.74 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.69–7.65 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.56 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.47–7.43 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.33–7.16 (m, 9H, CH_{Ph}), 7.10 (br s, 1H, CH_{Ph}), 6.95 (s, 1H, CH_{Mes}), 6.94 (s, 1H, CH_{Mes}), 6.65 (d, $^2J_{PH}$ = 10.3 Hz, 1H, CHPh), 3.24 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.97 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.96 (s, 3H, CH₃CN), 1.90 (s, 3H, CH₃ Mes)

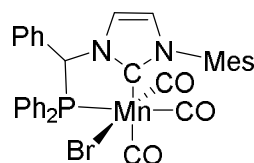
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (162.0 MHz, CD₃CN, 25°C): δ 67.8 (s)

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (100.6 MHz, CD₃CN, 25°C): δ 163.2 (s, Pd–CN₂), 141.5 (s, C_{ipso} Mes), 136.6 (s, C_{ortho} Mes), 136.4 (s, C_{ortho} Mes), 136.1 (s, CH_{Ph}), 135.5 (s, C_{para} Mes), 134.2 (s, CH_{Ph}), 134.0 (s, CH_{Ph}), 133.5 (s, C_{ipso} Ph), 132.5 (d, $^1J_{PC}$ = 10.5 Hz, C_{ipso} PPh₂), 132.0 (d, $^1J_{PC}$ = 9.2 Hz, C_{ipso} PPh₂), 130.7 (s, CH_{Ph}), 130.4 (s, CH_{Ph}), 130.3 (s, CH_{Ph}), 130.1 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 128.0 (s, CH_{Mes}), 127.4 (s, CH_{Im-4,5}), 122.3 (s, CH_{Im-4,5}), 66.4 (d, $^1J_{PC}$ = 39.9 Hz, PC(H)Ph), 21.1 (s, CH₃ para Mes), 18.0 (s, CH₃ ortho Mes), 17.7 (s, CH₃ ortho Mes)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (100.6 MHz, CD_3CN , 25°C): δ 163.2 (s, Pd–CN₂), 141.5 (s, *C*_{ipso} Mes), 136.6 (s, *C*_{ortho} Mes), 136.4 (s, *C*_{ortho} Mes), 136.1 (s, CH_{Ph}), 135.5 (s, *C*_{para} Mes), 134.2 (s, CH_{Ph}), 134.0 (s, CH_{Ph}), 133.5 (s, *C*_{ipso} Ph), 132.5 (s, *C*_{ipso} Ph), 132.0 (s, *C*_{ipso} Ph), 130.7 (s, CH_{Ph}), 130.4 (s, CH_{Ph}), 130.3 (s, CH_{Ph}), 130.1 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 128.0 (s, CH_{Mes}), 127.4 (s, CH_{Im-4,5}), 122.3 (s, CH_{Im-4,5}), 66.4 (s, PC(H)Ph), 21.1 (s, CH₃ *para* Mes), 18.0 (s, CH₃ *ortho* Mes), 17.7 (s, CH₃ *ortho* Mes)

MS (ESI, positive mode) *m/z* : 641.9 [49]⁺, 603.3 [49-MeCN]⁺

Synthesis of complex $\text{MnBr}(\text{CO})(\kappa^2\text{P}, \hat{\text{C}}^{\text{Ph, Mes}}\text{28})$ (**50**):



To a suspension of [^{Ph, Mes}28]BF₄ (274 mg, 0.5 mmol) in toluene (20 mL), a 0.5M solution of KHMDS in toluene (1.1 mL, 0.55 mmol) was added at room temperature. The resulting brown suspension was sonicated during 5 min and stirred for additional 15 min at room temperature. Then [Mn(CO)₅Br] (137.5 mg, 0.5 mmol) was added at room temperature to induce a vigorous CO evolution. The resulting orange solution was stirred for one hour at room temperature and then for one additional hour at 60°C. After cooling the reaction mixture to RT and evaporation of the solvent under vacuum, the crude product was purified by column chromatography on neutral alumina. Yellow band containing starting [Mn(CO)₅Br] and unidentified impurities was first eluted with toluene, followed by large orange band eluted with 2:1 toluene/THF mixture. Evaporation of the solvents and drying of the residue under vacuum afforded complex **50** (272 mg, 80%) as a yellow powder.

^1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): majoritaire δ 7.83 (m, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2H, CH_{Im-4,5}), 7.58-7.46 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.38-7.32 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.21-7.04 (m, 9H, CH_{Ph}), 7.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 6.83 (s, 2H, CH_{Mes}), 6.65 (br. s, 1H, CHPh), 2.41 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.29 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.25 (s, 3H, CH₃ Mes)

$^{2\text{nd}}$ majoritaire δ 7.92 (m, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, CH_{Im-4,5}), 7.58-7.46 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.43 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.38-7.27 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.21-7.04 (m, 7H, CH_{Ph} + CH_{Mes}), 6.41 (d, $^2J_{\text{PH}} = 9.4$ Hz, 1H, CHPh), 2.37 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.36 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.02 (s, 3H, CH₃ Mes)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 96.2 (br. s), 93.8 (br. s), 83.2 (br. s), 81.6 (br. s) (ratio = 3:15:1:7)

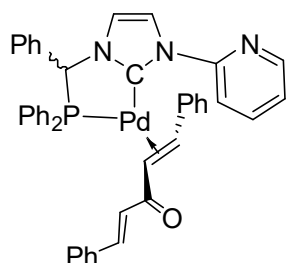
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): majoritaire δ 225.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.7$ Hz, Mn–CO), 219.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 20.3$ Hz, Mn–CO), 217.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 27.5$ Hz, Mn–CO), 197.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 21.3$ Hz, Mn–CN₂), 140.1 (s, *C*_{ipso} Mes), 137.8 (s, *C*_{ortho} Mes), 137.5 (s, CH_{Ph}), 137.4 (s, CH_{Ph}), 136.9 (s, *C*_{ortho} Mes), 135.8 (s, *C*_{para} Mes), 134.5 (s, CH_{Ph}), 134.4 (s, CH_{Ph}), 134.4 (s, CH_{Ph}), 134.3 (s, CH_{Ph}), 133.5 (s, *C*_{ipso} PPh₂), 131.3 (s, CH_{Ph}), 131.2 (s, CH_{Ph}), 131.0 (s, *C*_{ipso} Ph), 130.4 (s, CH_{Ph}), 130.4 (s, CH_{Ph}), 130.1 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 128.9 (s, CH_{Ph}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 128.5 (s, CH_{Ph}), 128.4 (s, CH_{Ph}), 128.3 (s, CH_{Ph}), 128.0 (s, CH_{Ph})

Mes), 127.9 (s, CH_{Mes}), 124.6 (s, CH_{Im-4,5}), 121.8 (s, CH_{Im-4,5}), 66.9 (d, ¹J_{PC} = 23.7 Hz, PC(H)Ph), 21.3 (s, CH_{3 para Mes}), 19.0 (s, CH_{3 ortho Mes}), 17.9 (s, CH_{3 ortho Mes})

2nd majoritaire δ 222.5 (d, ²J_{PC} = 19.7 Hz, Mn–CO), 216.5 (d, ²J_{PC} = 31.2 Hz, Mn–CO), 198.9 (d, ²J_{PC} = 18.2 Hz, Mn–CN₂), 140.2 (s, C_{ipso Mes}), 138.0 (s, C_{ortho Mes}), 137.3 (s, CH_{Ph}), 137.2 (s, CH_{Ph}), 137.0 (s, C_{ortho Mes}), 135.9 (s, C_{para Mes}), 134.6 (s, CH_{Ph}), 134.5 (s, CH_{Ph}), 134.3 (s, CH_{Ph}), 134.2 (s, CH_{Ph}), 133.4 (s, C_{ipso PPh₂}), 131.5 (s, CH_{Ph}), 131.2 (s, CH_{Ph}), 131.0 (s, CH_{Ph}), 130.6 (s, C_{ipso Ph}), 130.1 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{Ph}), 128.8 (s, CH_{Ph}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 128.5 (s, CH_{Ph}), 128.3 (s, CH_{Ph}), 128.1 (s, CH_{Mes}), 127.9 (s, CH_{Mes}), 126.2 (s, CH_{Im-4,5}), 121.6 (s, CH_{Im-4,5}), 69.8 (d, ¹J_{PC} = 20.1 Hz, PC(H)Ph), 21.3 (s, CH_{3 para Mes}), 19.3 (s, CH_{3 ortho Mes}), 17.8 (s, CH_{3 ortho Mes})

IR (toluene): ν_{CO} 2021.0 (s), 1954.5 (s), 1907.0 (s), 1895.5 cm⁻¹ (s)

Synthesis of complex Pd(η²-dba)(κ²P,Ĉ^{-Ph}39) (**51**):



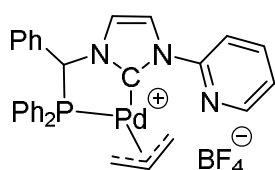
To a solution of [Ph³⁹-H]BF₄ (41 mg, 0.08 mmol) in toluene (5 mL), a 0.5M solution of KHMDS in toluene was added (151 μL, 0.08 mmol) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 10 minutes. Then Pd₂(dba)₃ (39 mg, 0.04 mmol) was added at room temperature, the resulting solution was stirred at room temperature for 2h, and filtered through Celite. The dropwise addition of hexane allowed the precipitation of the complex **51** (26 mg, 42%).

¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 9.71 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, CH_{dba}), 9.18 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, CH_{dba}), 8.17 (br s, 2H, CH_{Im-4,5}), 7.92 (br s, 2H, CH_{arom}), 7.64-7.60 (m, 3H, CH_{Im-4,5} + CH_{arom}), 7.54-7.29 (m, 13H, CH_{arom}), 7.23-6.93 (m, 36H, CH_{arom}), 6.85-6.72 (m, 6H, CH_{arom}), 6.34 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{dba}), 6.22 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{dba}), 5.70 (d, ²J_{PH} = 7.9 Hz, 1H, CHPh), 5.66 (d, ²J_{PH} = 7.9 Hz, 1H, CHPh), 5.24 (t, ³J_{HH} = 10.3 Hz, J_{PH} = 10.3 Hz, 1H, CH_{dba})

¹H{³¹P} NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 9.71 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, CH_{dba}), 9.18 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, CH_{dba}), 8.17 (br s, 2H, CH_{Im-4,5}), 7.92 (br s, 2H, CH_{arom}), 7.64-7.60 (m, 3H, CH_{Im-4,5} + CH_{arom}), 7.54-7.29 (m, 13H, CH_{arom}), 7.23-6.93 (m, 36H, CH_{arom}), 6.85-6.72 (m, 6H, CH_{arom}), 6.34 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{dba}), 6.22 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, CH_{dba}), 5.70 (s, 1H, CHPh), 5.66 (s, 1H, CHPh), 5.24 (d, ³J_{HH} = 10.3 Hz, 1H, CH_{dba})

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 51.5 (s), 49.3 (br s)

Synthesis of complex [Pd(η³-C₃H₅)(κ²P,Ĉ^{-Ph}39)]BF₄ ([**52**]BF₄):



To a solution of [Ph³⁹-H]BF₄ (162 mg, 0.30 mmol) in THF (10 mL), [PdCl(allyl)]₂ (55 mg, 0.15 mmol) was added at 0°C. The resulting solution was stirred for 5 minutes, solid K₂CO₃ (42 mg, 0.30 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at 0°C for 15 minutes and

then at room temperature for 3 hours. The resulting solution was filtered through Celite, concentrated under vacuum and diethyl ether (20 mL) was added dropwise to induce the precipitation of the complex **[52]**BF₄. The supernatant was removed by decantation and the precipitate was washed with ether (5 mL) and dried under vacuum to give **[52]**BF₄ (107 mg, 54%) as a grey powder.

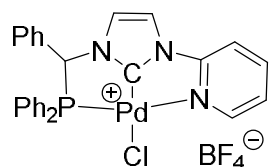
¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 8.65 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 1H, NCH_{Py}), 8.08 (s, 1H, CH_{Py}), 7.95 (br s, 2H, CH_{Py}), 7.71 (s, 2H, CH_{Im-4,5}), 7.61-7.52 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.42-7.33 (m, 7H, CH_{Ph}), 7.18-7.02 (m, 9H, CH_{Ph}), 6.94 (br s, 1H, CHPh), 5.42 (m, 1H, CH_{Allyl}), 3.68 (m, 2H, CH₂_{Allyl}), 3.07 (m, 2H, CH₂_{Allyl}), 1.73 (m, 2H, CH₂_{Allyl})

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 60.6 (s)

¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 177.3 (d, ²J_{CP} = 19.7 Hz, Pd–CN₂), 152.2 (s, C_{ipso} Py), 149.2 (s, NCH_{Py}), 140.5 (s, CH_{Py}), 139.4 (s, CH_{Py}), 135.5 (s, C_{ipso} Ph), 134.3 (s, CH_{Ph}), 133.3 (s, CH_{Ph}), 132.1 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.5 (d, ¹J_{CP} = 12.5 Hz, C_{ipso} PPh₂), 129.2 (d, ¹J_{CP} = 9.8 Hz, C_{ipso} PPh₂), 128.8 (s, CH_{Ph}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 127.5 (s, CH_{Ph}), 125.2 (s, CH_{Ph}), 125.0 (s, CH_{Ph}), 123.6 (s, CH_{Ph}), 122.3 (s, CH_{Im-4,5}), 121.7 (s, CH_{Im-4,5}), 120.7 (s, CH_{Allyl}), 114.3 (s, CH_{Py}), 70.5 (s, CH₂_{Allyl}), 66.2 (d, ¹J_{CP} = 34.3 Hz, PC(H)Ph), 62.6 (s, CH₂_{Allyl})

MS (ESI, positive mode) m/z : 566.5 **[52]**⁺

Synthesis of complex **[PdCl(κ³P,Ĉ,N^{Ph}39)]BF₄ (**[53]**BF₄):**



To a solution of **[52]**BF₄ (107 mg, 0.16 mmol) in MeCN (5 mL), a 4M solution of HCl in dioxane (41 μL, 0.16 mmol) was added at –40°C. The resulting solution was stirred at –40°C for 30 minutes and then allowed to reach room temperature over 30 minutes. The solvent was removed under vacuum and the residue was washed with diethyl ether and dried to afford complex **[53]**BF₄ (75 mg, 72%) as a yellowish powder.

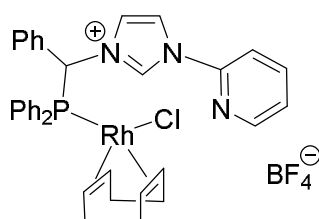
¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 8.82 (br s, 1H, NCH_{Py}), 8.21 (br s, 3H, CH_{Im-4,5} + CH_{Py}), 7.59 (br s, 4H, CH_{Im-4,5} + CH_{Py} + CH_{Ph}), 7.40-7.30 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.15-7.11 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.07-6.92 (m, 7H, CH_{Ph} + CHPh)

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 66.8 (s)

¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 167.9 (d, ²J_{CP} = 7.2 Hz, Pd–CN₂), 152.1 (s, C_{ipso} Py), 148.9 (s, NCH_{Py}), 144.4 (s, CH_{Py}), 135.6 (s, CH_{Ph}), 135.5 (s, CH_{Ph}), 133.5 (s, CH_{Ph}), 113.4 (s, CH_{Ph}), 133.1 (s, CH_{Ph}), 131.8 (s, C_{ipso} Ph), 130.2 (s, CH_{Ph}), 130.1 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{Ph}), 128.8 (s, CH_{Ph}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 127.9 (s, CH_{Ph}), 125.3 (d, ¹J_{CP} = 51.3 Hz, C_{ipso} PPh₂), 124.7 (s, CH_{Im-4,5}), 124.2 (d, ¹J_{CP} = 51.3 Hz, C_{ipso} PPh₂), 122.8 (CH_{Py}), 120.7 (s, CH_{Im-4,5}), 114.0 (s, CH_{Py}), 71.1 (d, ¹J_{CP} = 40.6 Hz, CHPh)

MS (ESI, positive mode) m/z : 556.3 **[53]**⁺

Synthesis of complex $[\text{Rh}(\eta^4\text{-COD})\text{Cl}(\kappa^1P\text{-(}^{\text{Ph}}\text{39-H)})]\text{BF}_4$ (**[54]BF₄**):



To a solution of $[\text{Ph}^{\text{39-H}}]\text{BF}_4 \times 0.4\text{THF}$ (54 mg, 0.1 mmol) in THF (2 mL), a solid $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (24.5 mg, 0.05 mmol) was added in one portion. After *ca.* 5–10 min of stirring at room temperature a yellow powder of **[54]BF₄** started to precipitate. The resulting suspension was stirred for 2 h and hexane (2 mL) was added dropwise to finish the precipitation. The supernatant was removed by cannula tipped with filter paper and the precipitate was washed with hexane (2 mL) and dried under vacuum to give **[54]BF₄** (68 mg, 90%) as yellow powder. Though the dissolution of this complex in common solvents (CH_2Cl_2 , acetone, MeCN) gradually leads to the formation of Rh(I) pincer-type complex and its decomposition products, we were able to characterize it by NMR spectroscopy and prepare the single crystals suitable for X-ray diffraction experiment by diffusion of ether vapors to the solution of complex in dichloromethane.

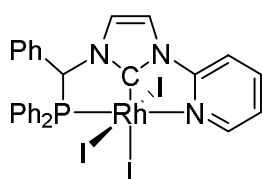
^1H NMR (400.1 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 25°C): δ 10.06 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 8.62–8.52 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Py}} + \text{CH}_{\text{Ph}}$), 8.27 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 8.16 (td overlapped with other m signal, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, 1H, CH_{Py}), 8.14–8.07 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H, CH_{Py}), 7.82 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.73–7.59 (m, 5H, $\text{CH}_{\text{Ph}} + \text{CHPh}$), 7.55–7.45 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.36 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, $J_{\text{PH}} = 2.3$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 1H, CH_{Py}), 7.20 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 5.80–5.68 (m, 1H, CH_{COD}), 5.68–5.57 (m, 1H, CH_{COD}), 3.08–2.95 (m, 2H, CH_2COD), 2.64–2.52 (m, 1H, CH_{COD}), 2.51–2.42 (m overlapped with another m, 1H, CH_{COD}), 2.42–2.33 (m overlapped with another m and signal of free COD, 2H, CH_2COD), 2.28–2.10 (m, 2H, CH_2COD), 2.02–1.90 (m, 2H, CH_2COD)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 25°C): δ 36.5 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 157.3$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 25°C): δ 150.3 (s, CH_{Py}), 147.2 (s, $\text{C}_{\text{ipso Py}}$), 141.3 (s, CH_{Py}), 137.4 (br d, $^1J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 136.8 (br s, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 134.4 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 134.1 (d, $J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, CH_{PPh_2}), 133.2 (s, CH_{Ph}), 132.1 (br s, CH_{Ph}), 131.4 (s, CH_{Ph}), 130.6 (s, CH_{PPh_2}), 129.7 (d, $J_{\text{CP}} = 10.0$ Hz, CH_{PPh_2}), 129.4 (d, $J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, CH_{PPh_2}), 126.4 (s, CH_{Py}), 125.2 (br s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 119.6 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 115.2 (s, CH_{Py}), 108.1 (br s, $\text{CH}_{\text{Im-2}}$), 74.2–73.6 (br m, CH_{COD}), 65.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 14.8$ Hz, PC(H)Ph), 33.4 (br s, CH_2COD), 33.2 (br s, CH_2COD)

Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{BClF}_4\text{N}_3\text{PRh}$ ($M = 753.8$) C, 55.77; H, 4.68; N, 5.57. Found: C, 55.47; H, 4.65; N, 5.37

Synthesis of complex $\text{RhI}_3(\kappa^3P, \hat{\text{C}}, \text{N-}^{\text{Ph}}\text{39})$ (**57**):



The reaction mixture of **[54]BF₄** in THF was cooled to -80°C and a 0.5M solution of KHMDS in toluene (340 μL , 0.17 mmol) was added dropwise. The resulting mixture was stirred at -80°C for 5 min and then cooling bath was removed and orange-red reaction mixture was

allowed to reach room temperature to form complex (δ 86.7 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 234.0$ Hz)) according to $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR monitoring. The solution was again cooled to -80°C and solid iodine (43 mg, 0.17 mmol) was added. After stirring for 5-10 min at -80°C and warming red-brown reaction mixture to room temperature the clean formation of the Rh(III) complex was evidenced by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ 69.9 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 128.9$ Hz)) and ESI mass spectrum (m/z 684.17 (M^+-I), 776.08 (M^+-Cl)) of the aliquot. In order to avoid possible halogen scrambling in the Rh(III) complex, an excess of solid KI (282 mg, 1.7 mmol) and few drops of water were added at room temperature and reaction mixture was stirred at room temperature overnight to form cleanly product **57** ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ 77.2 ppm (d, $^1J_{\text{RhP}} = 127.0$ Hz)). The volatiles were removed under vacuum and the red-brown residue was purified by column chromatography on silica (6×3 cm). Deep red band of the product was eluted with THF/toluene 1:2 mixture, giving after the evaporation of the solvents under vacuum the desired complex (126 mg, 74%) as red microcrystalline solid. According to microanalysis and X-ray diffraction data the product contained solvate molecule of toluene. Single crystals of the complex suitable for X-ray diffraction experiments were obtained by slow concentration of its solution in THF/toluene mixture at room temperature.

^1H NMR (400.1 MHz, THF- d_8 , 25°C): δ 9.75 (br t, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 4.8$ Hz, 1H, CH_{Py}), 8.21 (dd, $J_{\text{PH}} = 11.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 8.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1H, CH_{Im-4,5}), 8.13 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, CH_{Py}), 7.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, CH_{Py}), 7.84 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.78 (dd, $J_{\text{PH}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.52 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 1H, CH_{Py}), 7.39-7.21 (m, 8H, CH_{Ph} + CH_{Im-4,5} + CHPh), 7.05 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 6.94-6.86 (m, 2H, CH_{Ph})

^1H NMR (400.1 MHz, dmso- d_6 , 25°C): δ 9.49 (br t, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{PH}} = 4.9$ Hz, 1H, CH_{Py}), 8.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1H, CH_{Im-4,5}), 8.38-8.28 (m, 2H, CH_{Py} + CH_{Ph}), 8.14-8.06 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.84-7.70 (m, 3H, CH_{Ph} + CH_{Py}), 7.68-7.59 (m, 3H, CH_{Ph} + CH_{Py}), 7.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.44-7.29 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.19-7.13 (m, 1H, CH_{Ph}), 7.05 (td, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $J_{\text{PH}} = 0.5$ Hz, 2H, CH_{Ph})

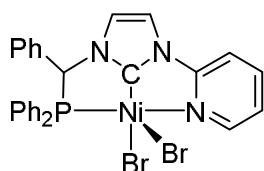
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, THF- d_8 , 25°C): δ 76.9 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 127.0$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, dmso- d_6 , 25°C): δ 181.7 (dd, $^1J_{\text{RhC}} = 33.0$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, Rh-CN₂), 152.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.6$ Hz, C_{ipso Py}), 152.8 (s, CH_{Py}), 142.0 (s, CH_{Py}), 138.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 54.6$ Hz, C_{ipso PPh₂}), 136.7 (d, $J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, CH_{PPh₂}), 134.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, C_{ipso PPh₂}), 132.4 (d, $J_{\text{CP}} = 8.8$ Hz, CH_{PPh₂}), 130.8 (s, C_{ipso Ph}), 132.5 (d, $J_{\text{CP}} = 16.9$ Hz, CH_{Ph}), 132.4 (d, $J_{\text{CP}} = 20.3$ Hz, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Py}), 129.1 (s, CH_{PPh₂}), 128.0 (d, $J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, CH_{PPh₂}), 126.7 (d, $J_{\text{CP}} = 11.0$ Hz, CH_{PPh₂}), 124.0 (d, $J_{\text{CP}} = 3.7$ Hz, CH_{Ph}), 123.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz, CH_{Im-4,5}), 119.8 (s, CH_{Im-4,5}), 113.4 (s, CH_{Py}), 67.8 (d, $^1J_{\text{CP}} = 37.2$ Hz, PC(H)Ph)

Anal. Calcd for C₂₇H₂₂l₃N₃PRh×1.1toluene (M = 1004.4) C, 41.49; H, 3.09; N, 4.18. Found: C, 41.56; H, 2.91; N, 4.13

MS (ESI, positive mode) m/z : 776.1 [**57**-I]⁺

Synthesis of complex NiBr₂($\kappa^3\text{P}, \hat{\text{C}}, \text{N}^{\text{-Ph}}$ 39) (**58**):



To a yellow solution of [^{Ph}**39**-H]BF₄·0.4THF (25.3 mg, 0.05 mmol) in MeCN (0.6 mL), solid [NiBr₂(NCiPr)]_n (14.4 mg, 0.05 mmol) was added, and the resulting emerald green solution became deep green upon addition of NEt₃ (7.7 μL, 0.055 mmol). The resulting mixture was heated to 60 °C for 16 h, leading to a yellow solution with precipitation of deep red crystals of the complex, some of them were suitable for X-ray diffraction experiment. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and then stirred in an ice bath for 6 h. The precipitate of the complex was filtered, washed with MeCN (0.5 mL) and ether (2×1 mL), and dried under vacuum to afford the target complex **58** as a red-brown solid (14.5 mg, 45%).

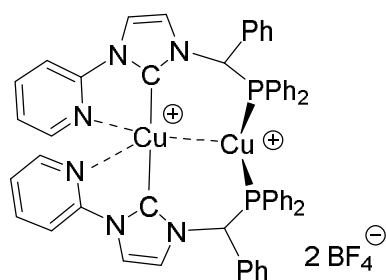
¹H NMR (500.3 MHz, dms_o-d₆, 25°C): δ 8.85 (br d, ³J_{HH} = 4.0 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.54 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 8.48 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.20 (br d, ³J_{HH} = 8.5 Hz, 1H, CH_{Py}), 8.15–8.05 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.75 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.71–7.63 (m, 3H, CH_{Ph} + CH_{Im-4,5}), 7.59 (dd, J_{PH} = 11.2 Hz, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.41 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 1H, CH_{Ph}), 7.23 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.17–7.00 (m, 6H, CH_{Ph} + CH_{Py} + CHPh)

³¹P{¹H} NMR (202.5 MHz, dms_o-d₆, 25°C): δ 68.5 (s)

¹³C{¹H} NMR (125.8 MHz, dms_o-d₆, 25°C): δ 170.5 (d, ²J_{CP} = 49.8 Hz, Ni–CN₂), 151.1 (s, C_{ipso} Py), 150.1 (s, CH_{Py}), 143.8 (s, CH_{Py}), 135.3 (d, J_{CP} = 10.3 Hz, CH_{PPh₂}), 133.1 (d, J_{CP} = 9.3 Hz, CH_{PPh₂}), 132.8 (s, C_{ipso} Ph), 132.4 (br d, J_{CP} = 3.0 Hz, CH_{Ph}), 129.4 (d, J_{CP} = 10.8 Hz, CH_{PPh₂}), 128.9 (s, CH_{Py}), 128.5 (s, CH_{PPh₂}), 128.1 (d, J_{CP} = 11.2 Hz, CH_{PPh₂}), 127.4 (s, CH_{Ph}), 125.6 (d, ¹J_{CP} = 46.5 Hz, C_{ipso} PPh₂), 124.3 (s, CH_{Ph}), 124.2 (d, ¹J_{CP} = 48.2 Hz, C_{ipso} PPh₂), 122.9 (d, ³J_{CP} = 9.2 Hz, CH_{Im-4,5}), 121.0 (s, CH_{Im-4,5}), 111.9 (s, CH_{Py}), 70.3 (d, ¹J_{CP} = 41.2 Hz, PC(H)Ph)

Anal. Calcd for C₂₇H₂₂N₃PNiBr₂: C, 50.83; H, 3.48; N, 6.59; Found: C, 50.23; H, 3.68; N, 6.83

Synthesis of complex [Cu₂(μ-1κ²C,N;2κ¹P-^{Ph}**39**)₂](BF₄)₂ ([**59**](BF₄)₂):



To a solution of the [^{Ph}**39**-H]BF₄ (101 mg, 0.19 mmol) in MeCN (10 mL), Cu(MeCN)₄BF₄ (58 mg, 0.19 mmol) was added at room temperature. The solution was stirred at room temperature for 1 h and K₂CO₃ (26 mg, 0.19 mmol) was added. The resulting mixture was stirred for 2 additional hours at room temperature and then filtered through celite. Concentration of the solution and addition dropwise of diethyl ether allowed the precipitation of the complex. The supernatant was removed by decantation and the precipitate was dried under vacuum to afford [**59**](BF₄)₂ (99 mg, 85%) as yellow microcrystalline powder. Single crystals of [**59**](BF₄)₂ suitable for X-ray diffraction experiment were obtained from concentrated solution of complex in acetonitrile at room temperature. ¹H and ¹³C{¹H} NMR data are presented only for major isomer Cu(^{Ph}**39**)₂⁺, whereas the signals of binuclear complex Cu₂(^{Ph}**39**)₂²⁺ ([**59**](BF₄)₂) cannot be well resolved due to their relative low intensity and partial overlap with the signals of major isomer.

^1H NMR (500.3 MHz, CD_3CN , 25°C): δ 8.05 (br s, 1H, CH_{Py}), 8.03 (br s, 1H, CH_{Ph}), 7.86 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, CH_{Py}), 7.61 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.55-7.47 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.45-7.23 (m, 9H, $\text{CH}_{\text{Ph}} + \text{CH}_{\text{Py}}$), 7.21-7.10 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Ph}} + \text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 6.93 (br t, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 6.89-6.76 (m, 2H, CH_{Py}), 6.68 (br s, 1H, CHPh)

^1H NMR (500.3 MHz, CD_3CN , -40°C): δ 8.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, 1H, CH_{Py}), 8.04 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H, CH_{Py}), 7.58 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.45-7.27 (m, 9H, $\text{CH}_{\text{Ph}} + \text{CH}_{\text{Py}}$), 7.22-7.15 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Ph}} + \text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 6.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, CH_{Ph}), 6.78 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, CH_{Py}), 6.73 (vt, $^2J_{\text{PH}} = 4.1$ Hz, 1H, PC(H)Ph)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CD_3CN , 25°C): δ 12.2 (br s, minor isomer), 6.8 (s, major isomer), -1.1 (br s, minor isomer)

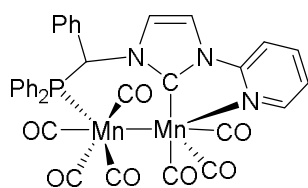
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (202.5 MHz, CD_3CN , -40°C): δ 12.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 81.2$ Hz, minor isomer), 6.9 (s, major isomer), -2.4 (d, $^2J_{\text{PP}} = 83.8$ Hz, minor isomer)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz, CD_3CN , -40°C): δ 182.3 (vt, $J_{\text{CP}} = 15.6$ Hz, Cu-CN_2), 149.4 (s, $C_{\text{ipso Py}}$), 148.6 (s, CH_{Py}), 141.6 (s, CH_{Py}), 135.8 (br s, CH_{Ph}), 134.7 (vt, $J_{\text{CP}} = 7.7$ Hz, CH_{PPh_2}), 134.1 (d overlapped with another d, $^1J_{\text{CP}} = 18.2$ Hz, $C_{\text{ipso PPh}_2}$), 134.0 (d overlapped with another d, $^1J_{\text{CP}} = 15.6$ Hz, $C_{\text{ipso PPh}_2}$), 132.1 (s, $C_{\text{ipso Ph}}$), 132.8 (vt, $J_{\text{CP}} = 7.4$ Hz, CH_{PPh_2}), 131.8 (s, CH_{Ph}), 131.4 (s, CH_{Ph}), 129.8 (br d, $J_{\text{CP}} = 4.2$ Hz, CH_{PPh_2}), 129.6 (br vt, $J_{\text{CP}} = 4.5$ Hz, CH_{PPh_2}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 128.7 (s, CH_{Py}), 126.5 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 124.0 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 112.7 (s, CH_{Py}), 63.9 (vt, $^1J_{\text{CP}} = 14.2$ Hz, PC(H)Ph)

Anal. Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{P}_2$ ($M = 1153.6$) C, 56.22; H, 3.84; N, 8.50. Found: C, 55.92; H, 4.21; N, 8.53

MS (ESI, positive mode) m/z : 901.4 $[\text{Cu}(\text{Ph}39)_2]^+$, 522.9 $[\text{Cu}(\text{Ph}39)(\text{MeCN})]^+$, 482.5 $[\text{Cu}_2(\text{Ph}39)_2]^{2+}$, 420.4 $[\text{Ph}39]^+$, 145.0 $[\text{Cu}(\text{MeCN})_2]^+$

Synthesis of complex $\text{Mn}_2(\text{CO})_7(\mu-1\kappa^2\text{N},\hat{\text{C}};2\kappa^1\text{P}-\text{Ph}39)$ (61):



To a suspension of $[\text{Ph}39\text{-H}]\text{BF}_4 \times 0.4\text{THF}$ (80 mg, 0.15 mmol) in toluene (10 mL), a 0.5M solution of KHMDS in toluene (330 μL , 0.165 mmol) was added dropwise at room temperature. The reaction mixture was sonicated for 5 min and stirred for additional 5 min. To the resulting orange solution, solid $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ was added and the solution was irradiated with UV light under vigorous stirring with IR monitoring. IR data showed gradual disappearance of starting $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (ν_{CO} 2045.5 s, 2010.5 vs, 1981.5 m br) and the formation of new species with complex IR spectrum. The irradiation was continued until the characteristic ν_{CO} bands of the product at 1965.0 (vs) and 1948.0 (vs) cm^{-1} ceased to increase (ca. 30-40 min). Then Schlenk tube was removed from the reactor and heated in the oil bath at 80°C for 2 h leading to additional increase of the ν_{CO} band intensities of the target product. The deep-orange solution was filtered through Celite and evaporated under vacuum. The residue was purified by column chromatography on silica (7 \times 1 cm). Elution with

hexane/toluene 1:1 mixture afforded first yellow band containing unreacted $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ followed by yellow band containing a small amount of unidentified manganese carbonyl complexes (discarded). The product was eluted with pure toluene as large orange band. The eluate was evaporated under vacuum and the orange residue was dissolved in the 1:1 mixture of THF with degassed heptane (20-25 mL), filtered through Celite and concentrated to *ca.* 10 mL to induce the crystallization of the product finished at -20°C overnight. The supernatant was removed by decantation and the precipitate was washed with hexane (5 mL) and dried under vacuum to afford complex **61** (62 mg, 52%) as red-orange crystals containing according to ^1H NMR and microanalysis data one molecule of THF solvate. Single crystals of **61** suitable for X-ray diffraction were obtained by vapor diffusion of hexane to the solution of complex in ether at room temperature.

^1H NMR (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 9.05 (br d, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Hz, 1H, CH_{Py}), 7.90 (td, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, CH_{Py}), 7.76-7.70 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H, CH_{Py}), 7.50 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, CH_{Py}), 7.44-7.39 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{Ph}} + \text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.37-7.30 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 7.19-7.09 (m, 3H, CH_{Ph}), 6.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 6.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2H, CH_{Ph}), 5.93 (d, $^2J_{\text{PH}} = 3.0$ Hz, 1H, CHPh), 3.68 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2_{\text{THF}}$), 1.82 (m, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2_{\text{THF}}$)

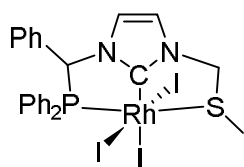
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 126.0 (br s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 229.9 (s, Mn-CO), 229.3 (br s, Mn-CO), 228.3 (s, Mn-CO), 225.8 (br s, Mn-CO), 225.2 (br s, Mn-CO), 223.5 (br s, Mn-CO), 221.9 (s, Mn-CO), 215.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, Mn-CN_2), 154.0 (s, CH_{Py}), 150.8 (s, $C_{\text{ipso Py}}$), 137.6 (s, CH_{Py}), 135.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 28.5$ Hz, $C_{\text{ipso PPh}_2}$), 134.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 35.3$ Hz, $C_{\text{ipso PPh}_2}$), 134.4 (d, $J_{\text{CP}} = 11.1$ Hz, CH_{PPh_2}), 132.9 (d, $J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, CH_{PPh_2}), 132.9 (s, $C_{\text{ipso Ph}}$), 132.7 (d, $J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, CH_{Ph}), 131.5 (d, $J_{\text{CP}} = 1.8$ Hz, CH_{Ph}), 130.6 (d, $J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz, CH_{Ph}), 129.9 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{PPh_2}), 128.9 (d, $J_{\text{CP}} = 9.1$ Hz, CH_{PPh_2}), 128.8 (d, $J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, CH_{PPh_2}), 123.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 119.4 (s, CH_{Py}), 116.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.2$ Hz, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 111.8 (s, CH_{Py}), 69.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz, PC(H)Ph), 68.3 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2_{\text{THF}}$), 26.2 (s, $\text{OCH}_2\text{CH}_2_{\text{THF}}$)

IR (toluene): ν_{CO} 2022.0 (vs), 1965.0 (vs), 1948.0 (vs), 1920.0 (s), 1905.0 (s), 1897.5 (s), 1873.0 cm^{-1} (m)

Anal. Calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{PMn}_2\text{O}_7 \times \text{THF}$ ($M = 797.5$) C, 57.23; H, 3.79; N, 5.27. Found: C, 57.21; H, 3.42; N, 4.98

Synthesis of complex $\text{RhI}_3(\kappa^3\text{P}, \hat{\text{C}}, \text{S}-40)$ (**63**):



To a solution of **[40-H]BF₄** (71 mg, 0.14 mmol) in THF (7 mL), solid $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (34 mg, 0.07 mmol) was added in one portion. After stirring at room temperature for 30 min the reaction mixture was cooled to -80°C and a 0.5M solution of KHMDS in toluene (280 μL , 0.14 mmol) was added dropwise. The resulting orange-red reaction mixture was stirred at -80°C for 5 min and

then was allowed to reach room temperature. The solution was again cooled to -80°C and solid iodine (18 mg, 0.07 mmol) was added. After stirring for 5-10 min at -80°C and slow warming red-brown reaction mixture to room temperature, the Rh(III) complex **62** was formed cleanly. In order to avoid possible halogen scrambling in the Rh(III) complex **62** an excess of solid KI (232 mg, 1.4 mmol) and few drops of water were added at room temperature and reaction mixture was stirred overnight to form cleanly product **63**. The volatiles were removed under vacuum and the red-brown residue was purified by column chromatography on silica (6×3 cm). Deep red band of the product was eluted with THF/toluene 1:2 mixture, giving after the evaporation of the solvents under vacuum the desired complex **63** (100 mg, 81%) as red microcrystalline solid.

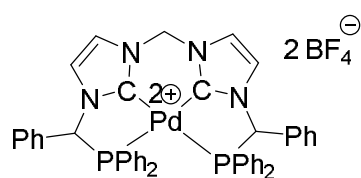
^1H NMR (400.1 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25°C): δ 8.26-8.17 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.76-7.70 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.45 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.34-7.21 (m, 11H, CH_{Ph}), 7.12-7.02 (m, 5H, CH_{Ph}), 6.90 (br. s, 1H, CHPh), 6.88 (br. s, 1H, CH_{Ph}), 6.86 (br. s, 1H, CHPh), 5.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, CH_2), 5.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.8$ Hz, CH_2), 5.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.8$ Hz, CH_2), 5.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.1$ Hz, CH_2), 3.22 (s, 3H, CH_3), 3.20 (s, 3H, CH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25°C): δ 68.8 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 119.9$ Hz), 67.2 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 120.0$ Hz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25°C): δ 179.5 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 17.5$ Hz, Rh-CN_2), 179.2 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 16.8$ Hz, Rh-CN_2), 140.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 17.2$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 140.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 16.4$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 138.1 (s, CH_{Ph}), 136.0 (s, CH_{Ph}), 133.3 (s, CH_{Ph}), 133.2 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 133.1 (s, CH_{Ph}), 131.6 (s, CH_{Ph}), 131.5 (s, CH_{Ph}), 130.5 (s, CH_{Ph}), 130.3 (s, CH_{Ph}), 130.1 (s, CH_{Ph}), 129.7 (s, CH_{Ph}), 128.2 (s, CH_{Ph}), 126.9 (s, CH_{Ph}), 126.8 (s, CH_{Ph}), 122.8 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 122.7 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 122.3 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 69.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 34.6$ Hz, PC(H)Ph), 68.0 (d, $^1J_{\text{PC}} = 34.6$ Hz, PC(H)Ph), 60.3 (s, CH_2), 59.9 (s, CH_2), 29.0 (s, CH_3), 26.4 (s, CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (100.6 MHz, $\text{THF-}d_8$, 25°C): δ 179.5 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 17.5$ Hz, Rh-CN_2), 179.2 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 16.8$ Hz, Rh-CN_2), 140.7 (s, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 140.5 (s, $\text{C}_{\text{ipso PPh}_2}$), 138.1 (s, CH_{Ph}), 136.0 (s, CH_{Ph}), 133.3 (s, CH_{Ph}), 133.2 (s, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 133.1 (s, CH_{Ph}), 131.6 (s, CH_{Ph}), 131.5 (s, CH_{Ph}), 130.5 (s, CH_{Ph}), 130.3 (s, CH_{Ph}), 130.1 (s, CH_{Ph}), 129.7 (s, CH_{Ph}), 128.2 (s, CH_{Ph}), 126.9 (s, CH_{Ph}), 126.8 (s, CH_{Ph}), 122.8 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 122.7 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 122.3 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 69.0 (s, PC(H)Ph), 68.0 (s, PC(H)Ph), 60.3 (s, CH_2), 59.9 (s, CH_2), 29.0 (s, CH_3), 26.4 (s, CH_3)

Synthesis of complex $[\text{Pd}(\kappa^4\text{P}, \hat{\text{C}}, \hat{\text{C}}, \text{P-43})](\text{BF}_4)_2$ (**[64]**)(BF_4)₂:



To a solution of the ligand **[43-2H]**(BF_4)₂ (247 mg, 0.28 mmol) in acetonitrile (5 mL), solid $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (64 mg, 0.28 mmol) was added at room temperature. The solution was stirred at 40°C for one hour, then K_2CO_3 (39 mg, 0.28 mmol) was added and the reaction mixture was stirred at 40°C for an additional hour. The resulting solution was filtered through Celite and evaporated under vacuum. The residue was washed with diethyl ether and purified by column chromatography on neutral alumina. Elution with MeCN and then EtOAc/MeOH 90:10 mixture allowed removal of polymers and by-products as deep red

bands. Deep red band of the product was eluted with MeOH, giving after the evaporation of the solvents under vacuum the desired complex **[64]**(BF₄)₂ as a red powder (235 mg, 85%).

¹H NMR (400.1 MHz, CD₃CN, 25°C): δ 7.91 (br s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.87 (br s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.67 (br s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.65 (br s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.56-7.48 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.46-7.35 (m, 9H, CH_{Ph}), 7.31-7.20 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.16-7.11 (m, 8H, CH_{Ph}), 7.08-7.01 (m, 6H, CH_{Ph}), 6.99-6.95 (m, 4H, CH_{Ph}), 6.87-6.80 (m, 10H, CH_{Ph} + CHPh + CH₂)

³¹P NMR (162.0 MHz, CD₃CN, 25°C): δ 60.8 (s), 59.5 (s)

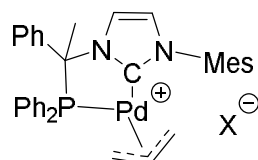
¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CD₃CN, 25°C): δ 169.5 (d, ²J_{PC} = 14.9 Hz, Pd–CN₂), 168.9 (d, ²J_{PC} = 15.3 Hz, Pd–CN₂), 168.2 (d, ²J_{PC} = 15.2 Hz, Pd–CN₂), 167.6 (d, ²J_{PC} = 15.5 Hz, Pd–CN₂), 136.6 (s, CH_{Ph}), 136.3 (s, CH_{Ph}), 134.1 (s, C_{ipso} Ph), 134.0 (s, C_{ipso} Ph), 133.7 (s, CH_{Ph}), 133.5 (s, CH_{Ph}), 133.4 (s, CH_{Ph}), 133.3 (s, CH_{Ph}), 133.1 (s, CH_{Ph}), 133.0 (s, CH_{Ph}), 130.5 (s, CH_{Ph}), 130.4 (s, CH_{Ph}), 130.2 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.6 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{Ph}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 127.1 (d, ¹J_{PC} = 47.1 Hz, C_{ipso} PPh₂), 126.0 (d, ¹J_{PC} = 51.5 Hz, C_{ipso} PPh₂), 125.0 (d, ¹J_{PC} = 48.3 Hz, C_{ipso} PPh₂), 125.0 (s, CH_{Im-4,5}), 124.9 (s, CH_{Im-4,5}), 124.3 (d, ¹J_{PC} = 48.3 Hz, C_{ipso} PPh₂), 122.8 (s, CH_{Im-4,5}), 122.6 (s, CH_{Im-4,5}), 68.6 (d, ¹J_{PC} = 5.5 Hz, PC(H)Ph), 68.5 (d, ¹J_{PC} = 5.5 Hz, PC(H)Ph), 66.1 (s, CH₂), 66.0 (s, CH₂)

¹³C{¹H}{³¹P} NMR (100.6 MHz, CD₃CN, 25°C): δ 168.8 (s, Pd–CN₂), 168.3 (s, Pd–CN₂), 136.6 (s, CH_{Ph}), 136.3 (s, CH_{Ph}), 134.1 (s, C_{ipso} Ph), 134.0 (s, C_{ipso} Ph), 133.7 (s, CH_{Ph}), 133.5 (s, CH_{Ph}), 133.4 (s, CH_{Ph}), 133.3 (s, CH_{Ph}), 133.1 (s, CH_{Ph}), 133.0 (s, CH_{Ph}), 130.5 (s, CH_{Ph}), 130.4 (s, CH_{Ph}), 130.2 (s, CH_{Ph}), 130.0 (s, CH_{Ph}), 129.8 (s, CH_{Ph}), 129.6 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{Ph}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 127.1 (s, C_{ipso} PPh₂), 126.0 (s, C_{ipso} PPh₂), 125.0 (s, C_{ipso} PPh₂), 125.0 (s, CH_{Im-4,5}), 124.9 (s, CH_{Im-4,5}), 124.3 (s, C_{ipso} PPh₂), 122.8 (s, CH_{Im-4,5}), 122.6 (s, CH_{Im-4,5}), 68.6 (s, PC(H)Ph), 68.5 (s, PC(H)Ph), 66.1 (s, CH₂), 66.0 (s, CH₂)

MS (ESI, positive mode) m/z : 422.0 [**64**]⁺

4) Chapter 5

Synthesis of complex ([**65**])X[−]:



To a solution of [**48**]BF₄ (47 mg, 0.07 mmol) in THF (5 mL), a 0.5M solution of KHMDS in toluene (135 μL, 0.07 mmol) was added at −80°C. The resulting red solution was stirred at −80°C for 15 minutes, then MeI (4 μL, 0.07 mmol) was added and the reaction mixture was allowed to reach slowly room temperature. The solution started to lose its red color at −60 °C and become yellowish at room temperature. The solution was filtered through Celite, the volatiles were

removed under vacuum and the residue was washed with hexane to afford the complex [65]X (37 mg, 72% si X = I, 74% si X = BF₄) as a yellow powder.

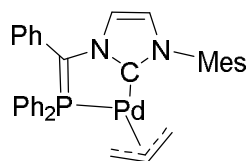
¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 7.65 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.54-7.45 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.40 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.36-7.29 (m, 4H, CH_{Ph}), 7.16-7.12 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.08-7.05 (m, 3H, CH_{Ph}), 6.78 (br s, 2H, CH_{Mes}), 5.26 (br s, 1H, CH_{Allyl}), 4.06 (br s, 1H, CH₂ Allyl), 3.21 (br s, 1H, CH₂ Allyl), 2.70 (br s, 2H, CH₂ Allyl), 2.43 (s, 3H, CH₃ Me), 2.39 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.13 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.06 (s, 3H, CH₃ Mes)

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 75.0 (s)

¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 179.0 (d, ²J_{PC} = 22.1 Hz, Pd–CN₂), 140.3 (s, C_{ipso} Mes), 138.1 (s, C_{ipso} Ph), 136.9 (s, C_{ortho} Mes), 135.1 (s, CH_{Ph}), 134.8 (s, C_{para} Mes), 133.1 (s, CH_{Ph}), 132.7 (s, CH_{Ph}), 131.9 (s, CH_{Ph}), 129.6 (s, CH_{Ph}), 129.5 (s, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 129.0 (s, CH_{Ph}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 127.7 (d, ¹J_{PC} = 35.5 Hz, C_{ipso} PPh₂), 126.2 (s, CH_{Mes}), 125.4 (s, CH_{Mes}), 124.9 (s, CH_{Im-4,5}), 121.1 (s, CH_{Im-4,5}), 120.7 (s, CH_{allyl}), 71.6 (s, CH₂ allyl), 68.0 (s, CH₂ allyl), 67.4 (d, ¹J_{PC} = 32.2 Hz, PC(Me)Ph), 24.6 (s, C(Ph)CH₃), 21.2 (s, CH₃ para Mes), 18.2 (s, CH₃ ortho Mes), 18.0 (s, CH₃ ortho Mes)

¹³C{¹H}{³¹P} NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 179.0 (s, Pd–CN₂), 140.3 (s, C_{ipso} Mes), 138.1 (C_{ipso} Ph), 136.9 (s, C_{ortho} Mes), 135.1 (s, CH_{Ph}), 134.8 (s, C_{para} Mes), 133.1 (s, CH_{Ph}), 132.7 (s, CH_{Ph}), 131.9 (s, CH_{Ph}), 129.6 (s, CH_{Ph}), 129.5 (s, CH_{Ph}), 129.3 (s, CH_{Ph}), 129.0 (s, CH_{Ph}), 128.7 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 127.7 (s, C_{ipso} PPh₂), 126.2 (s, CH_{Ph}), 125.4 (s, CH_{Mes}), 124.9 (s, CH_{Im-4,5}), 121.1 (s, CH_{Im-4,5}), 120.7 (s, CH_{allyl}), 71.6 (s, CH₂ allyl), 68.0 (s, CH₂ allyl), 67.4 (s, PC(Me)Ph), 24.6 (s, C(Ph)CH₃), 21.2 (s, CH₃ para Mes), 18.2 (s, CH₃ ortho Mes), 18.0 (s, CH₃ ortho Mes)

Generation of complex 66 for NMR characterization:



To a solution of [48]BF₄ (33 mg, 0.05 mmol) in THF-*d*₈ (0.7 mL), a solution of KHMDS (11 mg, 0.055 mmol) in THF-*d*₈ (0.5 mL) was added at –80°C. The resulting red solution was stirred at –80°C for 15 minutes and transferred by cannula into a precooled NMR tube.

¹H NMR (400.1 MHz, THF-*d*₈, –80°C): δ 7.92 (s, 1H, CH_{Ph}), 7.41 (s, 4H, CH_{Ph}), 7.16 (s, 6H, CH_{Ph}), 6.93 (s, 2H, CH_{Ph}), 6.51 (m, 3H, CH_{Im-4,5} + CH_{Mes}), 5.92 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 4.77 (br. s, 1H, CH_{Allyl}), 3.62 (br.s, 1H, CH₂ Allyl), 2.53 (br. s, 1H, CH₂ Allyl), 2.24 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.08 (br. s, 2H, CH₂ Allyl), 1.94 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.80 (s, 3H, CH₃ Mes)

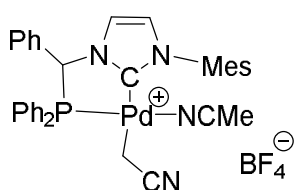
³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, THF-*d*₈, –80°C): δ 29.6 (s)

¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, THF-*d*₈, –80°C): δ 171.2 (s, Pd–CN₂), 141.8 (s, C_{ipso} Mes), 139.2 (s, C_{ortho} Mes), 139.0 (s, C_{ortho} Mes), 136.6 (s, C_{para} Mes), 136.2 (s, C_{ipso} Ph), 135.7 (br. s, C_{ipso} PPh₂), 135.6 (br. s, C_{ipso} PPh₂), 135.2 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{Ph}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 128.5 (s, CH_{Ph}), 127.9 (s, CH_{Im-4,5}), 120.4 (s, C_{ipso} Ph), 119.4 (s, CH_{Mes}), 119.3 (s, CH_{Mes}), 117.1 (s, CH_{Im-4,5}), 113.4

(s, CH_{allyl}), 68.0 (s, CH₂ Allyl), 62.3 (d, ¹J_{PC} = 31.9 Hz, PCPh), 58.4 (s, CH₂ Allyl), 21.1 (s, CH₃ para Mes), 18.0 (s, CH₃ ortho Mes)

¹³C{¹H}{³¹P} NMR (100.6 MHz, THF-*d*₈, -80°C): δ 171.2 (s, Pd–CN₂), 141.8 (s, C_{ipso} Mes), 139.2 (s, C_{ortho} Mes), 139.0 (s, C_{ortho} Mes), 136.6 (s, C_{para} Mes), 136.2 (s, C_{ipso} Ph), 135.7 (s, C_{ipso} PPh₂), 135.6 (s, C_{ipso} PPh₂), 135.2 (s, CH_{Ph}), 129.4 (s, CH_{Ph}), 129.2 (s, CH_{Ph}), 129.1 (s, CH_{Ph}), 128.5 (s, CH_{Ph}), 127.9 (s, CH_{Im-4,5}), 120.4 (s, C_{ipso} Ph), 119.4 (s, CH_{Mes}), 119.3 (s, CH_{Mes}), 117.1 (s, CH_{Im-4,5}), 113.4 (s, CH_{allyl}), 68.0 (s, CH₂ Allyl), 62.3 (s, PCPh), 58.4 (s, CH₂ Allyl), 21.1 (s, CH₃ para Mes), 18.0 (s, CH₃ ortho Mes)

Synthesis of complex ([68]BF₄):



To a solution of [49]BF₄ (60 mg, 0.08 mmol) in MeCN (3 mL), a 0.5M solution of KHMDS in toluene (164 μL, 0.08 mmol) was added at -40°C. The resulting blue solution was slowly warmed to room temperature gradually changing the color to yellow. The solution was filtered through Celite, the solvent was removed under vacuum and the residue was washed with diethyl ether to afford the complex [68]BF₄ (42 mg, 71 %) as yellow powder.

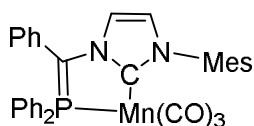
¹H NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 7.89 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.87 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.61-7.53 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.40-7.36 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.23-7.17 (m, 7H, CH_{Ph}), 7.12 (br s, 2H, CH_{Mes}), 6.44 (d, ²J_{PH} = 10.8 Hz, 1H, CHPh), 2.36 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.22 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.73 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.15 (t, ²J_{HH} = ³J_{PH} = 11.8 Hz, 1H, CH₂CN), 0.75 (t, ²J_{HH} = ³J_{PH} = 11.8 Hz, 1H, CH₂CN)

¹H{³¹P} NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 7.89 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.87 (s, 1H, CH_{Im-4,5}), 7.61-7.53 (m, 5H, CH_{Ph}), 7.40-7.36 (m, 3H, CH_{Ph}), 7.23-7.17 (m, 7H, CH_{Ph}), 7.12 (br s, 2H, CH_{Mes}), 6.44 (s, 1H, CHPh), 2.36 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.22 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.73 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.15 (d, ²J_{HH} = 11.8 Hz, 1H, CH₂CN), 0.75 (d, ²J_{HH} = 11.8 Hz, 1H, CH₂CN)

³¹P{¹H} NMR (162.0 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 49.6 (s)

MS (ESI, positive mode) m/z : 642.1 [68]⁺, 607.0 [68-MeCN]⁺

Generation of complex 69 for NMR characterization:



To a yellow suspension of **50** (34 mg, 0.05 mmol) in toluene (3 mL), a 0.5M solution of KHMDS in toluene (110 μL, 0.055 mmol) was added at room temperature. The resulting orange solution was stirred for 15 min to form complex **69** quantitatively based on IR spectroscopy and then all volatiles were removed under vacuum. The residue was dissolved in dry C₆D₆ (ca. 1mL) and the solution was filtered through Celite directly to NMR tube.

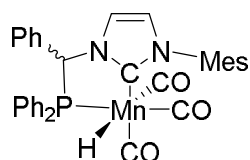
^1H NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 7.58-7.49 (m, 6H, CH_{Ph}), 7.13-6.89 (m, 21H, CH_{Ph} + residual solvents), 6.73 (s, 1H, CH_{Mes}), 6.62 (s, 1H, CH_{Mes}), 6.47 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 5.62 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 2.03 (s, 6H, CH_3_{Mes}), 1.50 (s, 3H, CH_3_{Mes})

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 60.9 (br. s)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 227.5 (br. s, Mn–CO), 223.6 (br. s, Mn–CO), 180.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 16.8$ Hz, Mn–CN₂), 141.7 (s, $C_{\text{ipso Mes}}$), 138.8 (s, $C_{\text{ortho Mes}}$), 137.9 (s, $C_{\text{para Mes}}$), 135.6 (br. s, $C_{\text{ipso Ph}}$), 135.3 (br. s, $C_{\text{ipso Ph}}$), 134.7 (s, CH_{Ph}), 134.5 (br. s, $C_{\text{ipso Ph}}$), 134.2 (s, CH_{Ph}), 134.1 (s, CH_{Ph}), 130.6 (s, CH_{Ph}), 130.5 (s, CH_{Ph}), 129.6 (s, CH_{Ph}), 128.9 (s, CH_{Ph}), 128.6 (s, CH_{Ph}), 128.5 (s, CH_{Ph}), 125.7 (s, CH_{Mes}), 125.1 (s, CH_{Mes}), 121.7 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 121.4 (s, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 40.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 19.5$ Hz, PCPh), 21.5 (s, $\text{CH}_3_{\text{para Mes}}$), 18.0 (s, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$), 17.9 (s, $\text{CH}_3_{\text{ortho Mes}}$)

IR (toluene): ν_{CO} 1992.5 (s), 1908.0 (s), 1900.5 cm^{-1} (s)

Synthesis of complex (70):



To a solution of **69** generated as described from **50** (34 mg, 0.05 mmol) and 0.5M solution of KHMDS (110 μL , 0.055 mmol) in toluene (5 mL), a stream of dihydrogen was bubbled at room temperature. After 5 minutes at room temperature, IR spectrum showed a complete conversion of complex **69** and the formation of complex **70** as only product. The solvents were evaporated under vacuum and the residue was dissolved in dry C_6D_6 (ca. 1mL) and the resulting solution was filtered through Celite directly to NMR tube.

^1H NMR (400.1 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 7.69-7.64 (m, 2H, CH_{Ph}), 7.54-7.50 (m, 3H, CH_{Ph} + $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.36 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{Im-4,5}}$), 7.13-7.01 (m, 11H, CH_{Ph}), 6.80 (br. s, 4H, CH_{Ph}), 6.31 (s, 1H, CH_{Mes}), 6.05 (s, 1H, CH_{Mes}), 5.80 (d, $^2J_{\text{PH}} = 7.7$ Hz, 1H, CHPh major), 5.74 (d, $^2J_{\text{PH}} = 5.6$ Hz, 1H, CHPh minor), 2.29 (s, 3H, CH_3), 2.14 (s, 3H, CH_3), 2.09 (s, 3H, CH_3), -6.49 (d, $^2J_{\text{PH}} = 52.3$ Hz, 1H, Mn–H major), -6.73 (d, $^2J_{\text{PH}} = 51.7$ Hz, 1H, Mn–H minor)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 119.2 (br. s major), 115.5 (br. s minor)

IR (toluene): ν_{CO} 1991.0 (s), 1914.0 (s), 1896.5 cm^{-1} (s)

Catalysis of acetophenone hydrogenation

Non-stirred Parr autoclaves (22 mL) were used for the hydrogenation reaction. In an argon filled glove box, an autoclave was charged with the desired ketone (0.5 mmol), toluene (2 mL), complex **50** (3.4 mg, 1 mol%) followed by *t*BuOK (5.6 mg, 10 mol%), in this order. The autoclave is then closed and charged with H_2 (30 bar) out of the glovebox. The mixture was stirred for 24 hours at 60°C in an oil bath. The solution was then diluted with ethyl acetate and filtered through a small pad of silica (2 cm in a Pasteur pipette). The silica was washed with

ethyl acetate. The filtrate was evaporated and the conversion was determined by ^1H NMR of the crude mixture. The crude residue was then purified by column chromatography (SiO_2 , mixture of petroleum ether/ethyl acetate as eluent).

III. X-ray experimental data

	[^{Ph} 21]BF ₄	[^{Cy} 21]BF ₄	[^{riPr} 21]BF ₄	[^{tBu} 21]BF ₄	[^{NiPr2} 21]BF ₄
Formula	C ₂₆ H ₂₁ MnO ₂ P, BF ₄ ·0.25 CH ₂ Cl ₂	C ₂₆ H ₃₃ MnO ₂ P, BF ₄	C ₂₂ H ₃₁ MnO ₂ P, BF ₄	C ₂₂ H ₂₉ MnO ₂ P, BF ₄	C ₂₆ H ₃₉ MnN ₂ O ₂ P, BF ₄
Molecular weight	559.38	550.24	464.82	198.17	584.31
Crystal system	Monoclinic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	P 21/n	Pbca	P 21/c	P 21	P 21 21 21
a (Å)	13.3817(5)	17.1348(10)	8.8396(3)	8.4783(6)	14.60600
b (Å)	13.5515(4)	15.6575(10)	12.5774(4)	11.9388(8)	9.70400
c (Å)	14.4947(5)	18.9378(10)	19.2490(7)	11.3208(7)	19.81600
α (°)	90	-	90	90	-
β (°)	108.403(2)	-	93.410(1)	101.368(4)	-
γ (°)	90	-	90	90	-
V (Å ³)	2494.08(15)	5080.8(5)	2136.30(13)	1123.42(13)	2808.653
Z	4	8	4	2	4
Crystal dimm (mm)	0.08*0.20*0.20	-	-	-	-
ρ _{calc} (g·cm ⁻³)	1.490	1.439	1.445	1.473	1.382
F000	1138	2288	956	516	1224
μ (mm ⁻¹)	0.700	0.634	0.708	0.708	0.580
Temperature (K)	173	173	173	100	293
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Radiation	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα
Number of data meas.	72408	45344	56290	73347	181014
Number of data with I > 2 σ(I)	4540	4548	3989	9522	8126
Number of variables	346	319	263	290	345
R	0.0434	0.0397	0.0501	0.0208	0.0562
wR	0.1082	0.1165	0.1374	0.0505	0.1555
Goodness-of-fit on F ²	1.07	1.08	1.09	1.05	1.19
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	1.14 and -0.71	0.82 and -0.46	2.53 and -0.55	0.38 and -.027	0.96 and -0.53

	[^{Phos} 21]BF ₄	45	[48]BF ₄	50
Formula	C ₃₀ H ₂₇ MnO ₂ P, CF ₃ O ₃ S·C ₄ H ₈ O	C ₂₀ H ₂₆ FMnNO ₂ P	C ₃₄ H ₂₉ N ₂ PPd, BF ₄ ,CH ₂ Cl ₂	C ₃₄ H ₂₉ BrMnN ₂ O ₃ P
Molecular weight	726.60	417.33	774.70	679.40
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 21/n	P 21/c	P 21/c	P 21/c
a (Å)	11.5339(7)	15.6832(11)	16.142(14)	16.407(17)
b (Å)	16.1329(9)	10.3045(7)	11.275(10)	10.108(11)
c (Å)	18.3336(11)	13.4699(9)	19.027(16)	18.752(19)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	106.717(2)	113.997(1)	94.156(9)	97.477(10)
γ (°)	90	90	90	90
V (Å ³)	3267.3(3)	1998.7(2)	3454(5)	3083(6)
Z	4	4	4	4
Crystal dimm (mm)	-	-	-	-
ρ _{calc} (g·cm ⁻³)	1.477	1.394	1.490	1.464
F000	1504	872	1564	1384
μ (mm ⁻¹)	0.580	0.767	0.787	1.813
Temperature (K)	100	293	293	293
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Radiation	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα
Number of data meas.	106579	26746	92030	97061
Number of data with I > 2 σ(I)	6074	3516	6519	6000
Number of variables	428	239	428	382
R	0.0279	0.0272	0.0360	0.0581
wR	0.0715	0.0738	0.0978	0.1453
Goodness-of-fit on F ²	1.05	0.99	1.07	1.12
Largest peak in final difference (eÅ ³)	0.94 and -0.54	0.35 and -0.27	0.99 and -1.20	1.42 and -0.99

	51	[53]BF ₄	[54]BF ₄	57
Formula	C ₄₄ H ₃₆ N ₃ OPPd, C ₇ H ₈	C ₂₇ H ₂₂ ClN ₃ PPd, BF ₄	C ₃₅ H ₃₅ ClN ₃ PRh, BF ₄	C ₂₇ H ₂₂ I ₃ N ₃ PRh, C ₇ H ₈
Molecular weight	852.26	648.11	753.80	995.19
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P 21/c	P 21/n	P-1	P 21/c
a (Å)	24.1097(15)	16.7022(11)	9.2988(2)	12.9780(3)
b (Å)	21.3144(14)	9.4186(6)	13.2821(3)	15.1277(3)
c (Å)	16.3971(11)	18.4030(11)	14.5983(3)	17.3050(4)
α (°)	90	90	81.853(1)	90
β (°)	99.607(2)	90.755(3)	73.402(1)	92.288(1)
γ (°)	90	90	72.649(1)	90
V (Å ³)	8308.0(9)	2894.8(3)	1646.10(6)	3394.74(13)
Z	8	4	2	4
Crystal dimm (mm)	0.08*0.15*0.15	-	0.08*0.15*0.15	-
ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	1.363	1.487	1.521	1.947
F000	3520	1296	768	1896
μ (mm ⁻¹)	0.527	0.835	0.702	3.06
Temperature (K)	100	150	100	100
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Radiation	MoKα	MoKα	MoKα	MoKα
Number of data meas.	159688	49577	96636	119877
Number of data with I > 2 σ(I)	13305	4804	6237	6940
Number of variables	1041	370	427	380
R	0.0689	0.1140	0.0189	0.0223
wR	0.1862	0.2416	0.0487	0.0525
Goodness-of-fit on F ²	1.17	1.20	1.08	1.11
Largest peak in final difference (eÅ ³)	2.50 and -1.19	1.66 and -2.51	0.39 and -0.34	1.30 and -0.91

	58	[59](BF ₄) ₂	[60](BF ₄) ₂	61
Formula	C ₂₇ H ₂₂ Br ₂ N ₃ NiP	C ₅₆ H ₄₇ Cu ₂ N ₇ P ₂ , 2(BF ₄)	2(C ₅₄ H ₄₄ Cu ₂ N ₆ P ₂), 4(BF ₄),CH ₂ Cl ₂	C ₃₄ H ₂₂ Mn ₂ N ₃ O ₇ P
Molecular weight	637.97	1180.64	2364.15	725.39
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	P 21/c	C 2/c	P 21/n	Pbca
a (Å)	13.7320(11)	38.1668(12)	13.7242(3)	11.8795 (3)
b (Å)	7.9816(6)	13.2824(4)	32.1576(8)	17.2595(5)
c (Å)	23.4948(18)	25.6005(8)	14.4219(4)	29.8566(9)
α (°)	90	90	90	-
β (°)	96.728(3)	116.479(1)	107.391(1)	-
γ (°)	90	90	90	-
V (Å ³)	2557.4(3)	11616.7(6)	5631.4(3)	6121.6(3)
Z	4	8	2	8
Crystal dimm (mm)	-	0.05*0.05*0.20	-	0.20*0.50*0.50
ρ _{calc} (g.cm ⁻³)	1.657	1.350	1.394	1.574
F000	1272	4816	2404	2944
μ (mm ⁻¹)	7.064	0.855	0.927	0.933
Temperature (K)	100	100	100	100
Wavelength (Å)	1.34139	0.71073	0.71073	0.71073
Radiation	GaK	MoKα	MoKα	MoKα
Number of data meas.	42082	154152	78473	87014
Number of data with I > 2 σ(I)	5881	10519	8565	5778
Number of variables	307	704	689	424
R	0.0289	0.0475	0.0923	0.0264
wR	0.0769	0.1324	0.2244	0.0683
Goodness-of-fit on F ²	1.07	1.04	1.18	1.08
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	1.06 and -0.34	1.90 and -1.18	2.73 and -1.01	0.36 and -0.34

IV. Bibliography

- (1) *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry: Volume 1: Literature, Laboratory Techniques, and Common Starting Materials*; Herrmann, Salzer, Eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, **1996**.
- (2) Ortin, Y.; Lugan, N.; Mathieu, R. *Dalton Trans.* **2005**, No. 9, 1620–1636.
- (3) Rohlík, Z.; Holzhauser, P.; Kotek, J.; Rudovský, J.; Němec, I.; Hermann, P.; Lukeš, I. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691 (11), 2409–2423.
- (4) Zhu, K.; Achord, P. D.; Zhang, X.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (40), 13044–13053.
- (5) Meiners, J.; Friedrich, A.; Herdtweck, E.; Schneider, S. *Organometallics* **2009**, 28 (21), 6331–6338.
- (6) King, R. B.; Sadanani, N. D.; Sundaram, P. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 8, 477–478.
- (7) Giordano, G.; Crabtree, R. H. *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 88–90.
- (8) Vabre, B.; Canac, Y.; Duhayon, C.; Chauvin, R.; Zargarian, D. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (84), 10446–10448.
- (9) Berzina, B.; Sokolovs, I.; Suna, E. *ACS Catal.* **2015**, 5 (11), 7008–7014.
- (10) Marion, N.; Navarro, O.; Mei, J.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (12), 4101–4111.
- (11) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, 29 (9), 2176–2179.
- (12) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, 45 (4), 849–854.
- (13) Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26 (3), 343–350.
- (14) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. A* **2008**, 64 (1), 112–122.
- (15) Guillen, F.; Rivard, M.; Toffano, M.; Legros, J.-Y.; Daran, J.-C.; Fiaud, J.-C. *Tetrahedron* **2002**, 58 (29), 5895–5904.
- (16) Galland, A.; Dobrota, C.; Toffano, M.; Fiaud, J.-C. *Tetrahedron Asymmetry* **2006**, 17 (16), 2354–2357.
- (17) Valyaev, D. A.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Organometallics* **2011**, 30 (8), 2318–2332.
- (18) Valyaev, D. A.; Filippov, O. A.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Ustynyuk, N. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (21), 6315–6319.
- (19) Arduengo, A. J.; Gentry Jr, F. P.; Taverkere, P. K.; Howard, **2001**, H. E. 6 177 575.
- (20) Wang, Z.; Yu, Y.; Zhang, Y. X.; Li, S. Z.; Qian, H.; Lin, Z. Y. *Green Chem* **2015**, 17 (1), 413–420.
- (21) Howson, S. E.; Allan, L. E. N.; Chmel, N. P.; Clarkson, G. J.; Deeth, R. J.; Faulkner, A. D.; Simpson, D. H.; Scott, P. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (40), 10416–10433.
- (22) Raba, A.; Anneser, M. R.; Jantke, D.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54 (26), 3384–3387.
- (23) Janzen, A. F.; Lypka, G. N.; Wasylishen, R. E. *J. Heterocycl. Chem.* **1979**, 16 (2), 415–415.
- (24) Benaissa, I.; Taakili, R.; Lugan, N.; Canac, Y. *Dalton Trans* **2017**, 46, 12293–12305.
- (25) Zhang, J.-W.; Zhao, C.-C.; Zhao, Y.-P.; Xu, H.-Q.; Du, Z.-Y.; Jiang, H.-L. *CrystEngComm* **2014**, 16 (29), 6635–6644.

Elaboration de ligands hétéropolydentes à motifs phosphine-NHC en sphère de coordination du manganèse et évaluation de leurs propriétés de coordination

Ce travail s'articule autour d'une méthode originale d'élaboration de ligands polydentes à motifs phosphine-carbène N-hétérocyclique (NHC) basée sur la réactivité unique de complexes du manganèse(I) à ligands méthylènegosphonium $\text{CpMn(CO)}_2(\eta^2\text{-R}_2\text{P}^+=\text{C(H)Ph})$ vis-à-vis de dérivés de l'imidazole judicieusement choisis. Le premier chapitre consiste en une mise au point sur les ligands polydentes associant une phosphine à un carbène N-hétérocyclique, leur variété, leurs méthodes de synthèse et leurs applications dans le domaine de la catalyse homogène. Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse d'une variété de complexes de méthylènegosphonium $\text{CpMn(CO)}_2(\eta^2\text{-R}_2\text{P}^+=\text{C(H)Ph})$ à partir du cymantène CpMn(CO)_3 et de phosphines secondaires HPR_2 portant différents groupements sur l'atome de phosphore dont le dérivé 2,5-diphénylphospholane disponible en version optiquement active. Les études spectroscopiques, structurales et théoriques ont permis de comprendre la structure électronique des complexes de méthylènegosphonium et de rationaliser leur réactivité vis-à-vis des nucléophiles qui s'avère être en effet être opposée à celle des sels de méthylènegosphonium libres. Le troisième chapitre décrit la préparation d'une bibliothèque de pré-ligands de type phosphine-C(H)Ph-imidazolium par attaque nucléophile d'un imidazole substitué (ImR') sur des complexes méthylènegosphonium suivie d'une étape de démétallation des complexes de phosphine intermédiaires $\text{CpMn(CO)}_2(\kappa^1\text{-R}_2\text{P-C(H)Ph-Im}^+\text{R}')$ par irradiation dans le visible et en solution dans le dichlorométhane. Selon la nature du substituant porté par l'azote de l'imidazole, cette approche a permis d'obtenir de manière directe et efficace des pré-ligands bidentes ($\text{R}' = \text{alkyl ou aryl}$), pinces à cœur NHC portant des bras divers (pyridine, thioéther, NHC ou ylure de phosphonium) ou même des architectures tétradentes de type bis-NHC-bis-phosphine. Le quatrième chapitre est consacré à des études préliminaires de chimie de coordination de ces nouveaux ligands avec des métaux de transition de première (Mn, Ni, Cu) et deuxième (Rh, Pd) ligne du tableau périodique. En particulier, il est montré que le ligand tridentate phosphine-NHC-pyridine peut être coordonné au métal soit dans un mode classique de type pince pour le complexes de Rh^I , Rh^{III} et Ni^{II} , soit selon un mode de coordination pontant non-conventionnel entre deux atomes métalliques connectés par une interaction métalophile (Cu^I) ou une liaison covalente (Mn^0). Le cinquième chapitre est centré sur la synthèse d'une nouvelle famille de complexes ylure de phosphore métallasubstitué-NHC obtenus par déprotonation sélective du lien benzylidène dans des complexes incorporant des ligands bidentes $\text{R}_2\text{P-C(H)Ph-NHC}$. Ce type de complexes, isolés en série Pd^{II} et Mn^I , peuvent activer facilement la liaison C-H de l'acétonitrile ou la liaison H-H du dihydrogène, respectivement, illustrant un nouveau mode de coopération métal-ligand. Ce dernier processus a été exploité en série Mn^I en catalyse d'hydrogénation de cétones.

Elaboration of heteropolydentate ligands with phosphine-NHC pattern in the coordination sphere of manganese and evaluation of their coordination properties

This work is based on an original method for the elaboration of phosphine- N-heterocyclic carbene (NHC) polydentate ligands based on the unique reactivity of methylenephosphonium manganese (I) complexes $\text{CpMn(CO)}_2(\eta^2\text{-R}_2\text{P}^+=\text{C(H)Ph})$ with imidazole derivatives judiciously chosen. The first chapter focuses on the polydentate ligands associating a phosphine with an N-heterocyclic carbene, their variety, their methods of synthesis and their applications in the field of homogeneous catalysis. The second chapter is dedicated to the synthesis of a variety of methylenephosphonium complexes $\text{CpMn(CO)}_2(\eta^2\text{-R}_2\text{P}^+=\text{C(H)Ph})$ from cymantrene CpMn(CO)_3 and secondary phosphines HPR_2 carrying different groups on the phosphorus atom whose 2,5-diphenylphospholane derivative available in optically active version. Spectroscopic, structural and theoretical studies have made it possible to understand the electronic structure of methylenephosphonium complexes and to rationalize their reactivity towards nucleophiles, which turns out to be in contrast to that of free methylenephosphonium salts. The third chapter describes the preparation of a library of phosphine-C(H)Ph-imidazolium pre-ligands by nucleophilic attack of a substituted imidazole (ImR') on methylenephosphonium complexes followed by a step of demetallation of intermediate phosphine complexes $\text{CpMn(CO)}_2(\kappa^1\text{-R}_2\text{P-C(H)Ph-Im}^+\text{R}')$ by irradiation in the visible and in solution in dichloromethane. Depending on the nature of the substituent carried by the imidazole nitrogen, this approach has made it possible to directly and efficiently obtain bidentate pre-ligands ($\text{R}' = \text{alkyl or aryl}$), NHC core pincers carrying various arms (pyridine, thioether, NHC or phosphonium ylide) or even tetradentate architectures of bis-NHC-bis-phosphine type. The fourth chapter is devoted to preliminary studies of coordination chemistry of these new ligands with transition metals of first (Mn, Ni, Cu) and second (Rh, Pd) periodic table line. In particular, it is shown that the phosphine-NHC-pyridine trident ligand can be coordinated to the metal either in a conventional pincer mode for the Rh^I , Rh^{III} and Ni^{II} complexes, or in a non-conventional bridging coordination mode between two metal atoms connected by a metalphilic interaction (Cu^I) or a covalent bond (Mn^0). The fifth chapter focuses on the synthesis of a new family of metallasubstituted phosphorus ylide-NHC complexes obtained by selective deprotonation of the benzylidene bond in complexes incorporating $\text{R}_2\text{P-C(H)Ph-NHC}$ bidentate ligands. This type of complex, isolated in series Pd^{II} and Mn^I , can easily activate the C-H bond of acetonitrile or the H-H bond of dihydrogen, respectively, illustrating a new mode of metal-ligand cooperation. This last process was exploited in series Mn^I in catalysis of hydrogenation of ketones.